ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

67. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SIEBENUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 331 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1931

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 12. Januar 1931.

Seite

L. S. Ornstein und **H. Lindeman,** Die Intensitäten der Balmerlinien. II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. November 1930) 1

M. Kulp, Analyse und Deutung der ultravioletten Salzsäurebanden. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut Rostock.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1930) 7

H. Schröter, Über die Brechungsindizes einiger Schwermetallhalogenide im Sichtbaren und die Berechnung von Interpolationsformeln für den Dispersionsverlauf. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1930) 24

Hans Fesefeldt, Zum Einfluß des Kristallgitters auf das Absorptionsspektrum einer Verbindung. Mit 4 Abbild. (Eingegangen am 8. November 1930) 37

W. Bünger und **W. Flechsig,** Über die Abklingung eines KCl-Phosphors mit TlCl-Zusatz und ihre Temperaturabhängigkeit. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1930) 42

W. Wessel, Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. (Eingegangen am 15. November 1930) 54

Axel E. Lindh, Untersuchungen über die negative Stickstoffbande 3914 Å mit Elektronenstoß. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 6 Abbild. (Eingegangen am 19. November 1930) 67

A. Elliott, Bestimmung des Isotopenverhältnisses durch Intensitätsmessungen im Bormonoxyd-Spektrum. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1930) 75

Karl Przibram, Über die Rekristallisation des Steinsalzes. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1930) 89

Walter Mischke, Die ultraroten Spektren von H_2O, H_2S, H_2Se. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1930) 106

J. H. Hildebrand, Gitterenergien vom thermodynamischen Standpunkt aus. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1930) 127

Raschco Zaycoff, Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus. Zweite und letzte Mitteilung. (Eingegangen am 23. November 1930) . . 135

Seite

Suresh C. Deb und **Arun K. Dutt**, Über die Spektra von doppelt ionisiertem Argon, Krypton und Xenon. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Oktober 1930) 138

Berichtigung 146

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 21. Januar 1931.

Lise Meitner und **H. H. Hupfeld**, Über das Absorptionsgesetz für kurzwellige γ-Strahlung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1930) 147

R. Frisch und **Peter Pringsheim**, Über die Intensitätsverteilung im Hg-Triplett $2\,^3S_1 - 2\,^3P_{0,1,2}$ und die mittlere Leuchtdauer der Triplettkomponenten. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1930) 169

F. Sauerwald, **B. Schmidt** und **G. Krämer**, Über den Sprödigkeitsbereich von Eisen bei tiefen Temperaturen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930) 179

R. Fleischer und **H. Teichmann**, Über den Zusammenhang zwischen dem Einfluß von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und dem ihrer Komponenten auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930) 184

Horst Teichmann, Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930) 192

H. Pose, Über die diskreten Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium. II. Abhängigkeit von Ausbeute und Energie der H-Teilchen vom Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1930) 194

Johannes Werner, Beiträge zur Kenntnis der Photoelektrizität. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1930) 207

Guido Beck, Zur Theorie der Atomzertrümmerung. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. November 1930) 227

Herbert Mayer, Über eine neue Methode zur Messung kleinster Dampfdrucke. Die Dampfdrucke von Quecksilber und Kalium. III. Mitteilung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1930) 240

Herbert Mayer, Die Dampfdrucke des Ramsayfettes. (Eingegangen am 25. November 1930) 264

Myron Mathisson, Die Beharrungsgesetze in der allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 8. Dezember 1930) 270

Witold Jazyna (Jacyno), Diffusion als Pulsationsprozeß. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930) 278

V. S. Vrkljan, Zur Theorie der gedämpften Schwingungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1930) 289

Seite

Werner Ende, Berichtigung zu meiner Arbeit: Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß. (Eingegangen am 29. November 1930) 292

Wilhelm Anderson, Die Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen nach der Ansicht von R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans und Kritik dieser Ansicht. (Eingegangen am 26. November 1930) 294

W. Busse, Erwiderung auf die Bemerkung von M. A. Bredig zu meiner Arbeit: „Ausdehnung und Intensität von Debye-Linien und -Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen". (Eingegangen am 4. Dezember 1930) 296

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 31. Januar 1931.

W. Pupp, Temperatur und Wärmeerzeugung in der positiven Säule der elektrischen Entladung im Argon. (Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1930) 297

E. Teller, Der Diamagnetismus von freien Elektronen. (Eingegangen am 15. November 1930) 311

Otto Halpern, Zur Reflexionspolarisation der Elektronenwellen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Oktober 1930) 320

E. Brüche und **W. Littwin,** Experimentelle Beiträge zur Radiometerfrage. (Ergänzung und Schluß.) Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930) 333

E. Brüche und **W. Littwin,** Einige Beiträge zu Wärmeleitungsfragen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930) 362

Georg Siemens und **Walter Demberg,** Über Detektoren. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1930) 375

L. Graf, Beiträge zur Kenntnis der Metalleinkristall-Herstellung. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930) 388

Kurt Freudenberg, Über Photoionisation des Cäsiumdampfes durch Absorption von Linien der Hauptserie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1930) 417

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 6. Februar 1931.

H. Schüler und **J. E. Keyston,** Über Intensitätsmessungen in einigen Cd I-Hyperfeinstrukturen im Hinblick auf Kernmoment und Isotopenverhältnis. (Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1930) 433

Seite

Kurt Larché, Die Leuchtausbeute in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen und die relativen Intensitäten von Cadmium- und Zinklinien bei Anregung durch Elektronenstoß. Mit 31 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1930) 440

J. Klaphecke, Über das photoelektrische Verhalten von Salzen, insbesondere über die Wirkung des langwelligen Lichtes auf mit kurzwelligem Licht bestrahlte Salze. Mit 16 Abbild. (Eingegangen am 14. Dezember 1930) 478

Werner Kluge, Über die photoelektrische Sensibilisierung von Kalium mittels Schwefel, Selen und Tellur. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1930) 497

G. Sachs und **J. Weerts,** Atomordnung und Eigenschaften. (Untersuchungen an der Legierung $AuCu_3$.) (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1930) 507

E. Madelung, Über eine Methode zur schnellen numerischen Lösung von Differentialgleichungen zweiter Ordnung. (Eingegangen am 6. Dez. 1930) 516

F. Ehrenhaft, M. Reiss und **E. Wasser,** Zur Deutung der Elektrophotophorese und Magnetophotophorese. Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 29. Nov. 1930) 519

Otto Halpern, Über einen klassischen Effekt bei der Streuung von Strahlung. (Eingegangen am 4. Dezember 1930) 523

N. v. Raschevsky, Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Dezember 1930) . . . 531

Marin Katalinić, Zur Frage der durch Wechselspannung erzeugten Kapillarwellen an dielektrischen Flüssigkeiten und ihrer Anwendbarkeit zur Frequenzmessung. Mit 15 Abbild. (Eingegangen am 8. Dezember 1930) 533

J. v. Issendorff, Über den „negativen" Anodenfall. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1930) 556

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 14. Februar 1931.

Manne Siegbahn, Auswahlregeln in den Absorptionsspektren der Röntgenstrahlung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1931) . . . 567

A. Bühl und **E. Rupp,** Nachweis von Elektroneninterferenzen an organischen Flüssigkeiten, insbesondere an Ölen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1930) 572

G. Placzek und **W. R. van Wijk,** Polarisationsmessungen am Ramaneffekt von Flüssigkeiten. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 11. Dezember 1930) 582

W. Lochte-Holtgreven, Rotationstemperaturen von Bandenspektren in Entladungsrohren. II. Mit 4 Abbild. (Eingegangen am 21. Dezember 1930) 590

Marja Kaczyńska, Über die selektive Anregung der OH-Bande bei Luftnachleuchten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1930) 601

Seite

W. G. Burgers und **P. C. Louwerse,** Über den Zusammenhang zwischen Deformationsvorgang und Rekristallisationstextur bei Aluminium. (Rekristallisation vom Aluminiumeinkristallen III.) Mit 29 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1930) 605

M. Weingeroff, Bestimmung der natürlichen Breite der *D*-Linien von Natrium mittels einer Kompensationsmethode. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1930) 679

K. C. Kar und **M. Ghosh,** Über eine Erweiterung der Wellenstatistik. (Eingegangen am 2. November 1930) 699

H. Mukherjee und **S. S. Mukherjee,** Eine neue Form eines Wechselstromgalvanometers. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1930) 702

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 25. Februar 1931.

A. v. Hippel, Der Mechanismus des „elektrischen" Durchschlages in festen Isolatoren. I. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1931) 707

O. Stierstadt, Die elektrische Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in transversalen Magnetfeldern. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1931) 725

P. Güttinger und **W. Pauli,** Zur Hyperfeinstruktur von Li^+. Teil II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1930) 743

Theodor Sexl, Bemerkungen zur Theorie der anomalen Streuung von α-Teilchen durch leichte Kerne. Mit 6 Abbild. (Eingegangen am 22. Dezember 1930) 766

H. Reichardt und **K. F. Bonhoeffer,** Über das Absorptionsspektrum von gelöstem Quecksilber. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1930) 780

Martin Söderman, Über die Empfindlichkeit photographischer Platten im Gebiete ultraweicher Röntgenstrahlen bis Ultraviolett. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1930) 790

N. S. Akulov, Zur Theorie der Magnetisierungskurve von Einkristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1930) 794

Kotarô Honda, Über die Ursache der hohen Permeabilität von luftgekühltem Permalloy. (Eingegangen am 31. Dezember 1930) 808

Z. Gyulai, Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Bleichlorids mit KCl-Zusatz. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1931) . . 812

Nagatosi Tunazima, Zum Ferromagnetismus. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Dezember 1930) 817

Myron Mathisson, Die Mechanik des Materieteilchens in der allgemeinen Relativitätstheorie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Dezember 1930) 826

M. C. Neuburger, Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Cuprooxyd Cu_2O. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Dezember 1930) 845

Alexander Akopian, Klassische Thermodynamik und chemische Konstante. (Eingegangen am 17. November 1930) 851

Autorenregister 860

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Die Intensitäten der Balmerlinien. II*.

Von **L. S. Ornstein** und **H. Lindeman** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. November 1930.)

Aus den in der früheren Arbeit* besprochenen Intensitätsverhältnissen werden die Anregungswahrscheinlichkeiten für die ersteren Wasserstoffniveaus bestimmt und mit den quantenmechanischen Formeln (Elsasser, Bethe) verglichen. Es wird die Kopfermann-Ladenburgsche Kritik unserer ersten Abhandlung** besprochen.

1. Im Anschluß an unsere oben zitierte Arbeit über die Intensitäten der Balmerlinien möchten wir mitteilen, daß es möglich ist, aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen das Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeiten bei Elektronenstoß für die ersteren Energieniveaus von Wasserstoff zu gewinnen. Dazu muß man bedenken, daß im Entladungsrohr ein stationärer Zustand besteht, wobei während einer gewissen Zeitstrecke im Mittel ebenso viele Atome in den Zustand k gelangen, als es Atome gibt, die diesen Zustand verlassen. Der erstgenannte Prozeß kommt zustande durch die Elektronenanregung und durch Zurückfallen von höheren Zuständen, der zweite durch Übergang nach niedrigeren Zuständen.

Vernachlässigen wir die Elektronenanregung von höheren Zuständen aus gegenüber der vom Grundzustand, und stellen wir die Gleichgewichtsbedingung für das Wasserstoffniveau $n = 3$ auf, so bekommen wir

$$\alpha_1^3 N_1 + \sum_{k=4}^{k=\infty} \beta_3^k N_k = (\beta_2^3 + \beta_1^3) N_3. \tag{1}$$

Hierin sind N_k = die Anzahl der Atome im Zustand k, α_1^k = die Anregungswahrscheinlichkeit durch Elektronenstoß des Niveaus k vom Grundzustand aus***, β_j^k = die Übergangswahrscheinlichkeit von Niveau k nach j. Analog erhalten wir für das Niveau $n = 4$:

$$\alpha\ N_1 + \sum_{k=5}^{k=\infty} \beta_4^k N_k = (\beta_3^4 + \beta_2^4 + \beta_1^4) N_4. \tag{2}$$

---

* Teil I siehe L. S. Ornstein u. H. Lindeman, ZS. f. Phys. **63**, 8, 1930.

** ZS. f. Phys. **65**, 187, 1930.

*** α_1^k hängt natürlich von der Elektronengeschwindigkeit ab. In unserem Rohr haben nicht alle Elektronen dieselbe Geschwindigkeit. α_1^k ist hier also ein Mittelwert.

Nun gibt $\beta_j^k N_k$ die sogenannte „Sprungzahl"* der Linie, die vom Niveau k nach j ausgeht. Die hier in Frage kommenden Linien sind (siehe Fig. 1) die Balmerlinien (Sprungzahlen H'_α, H'_β usw.), die Paschenlinien (Sprungzahlen P'_α, P'_β usw.), die Lymanlinien (L'_2, L'_3, L'_4) und die Linien der Brackettserie (B'_1, B'_2 usw.). Die Intensitäten der letzteren Linien können wir berechnen, weil sie sich zu den (von demselben Niveau

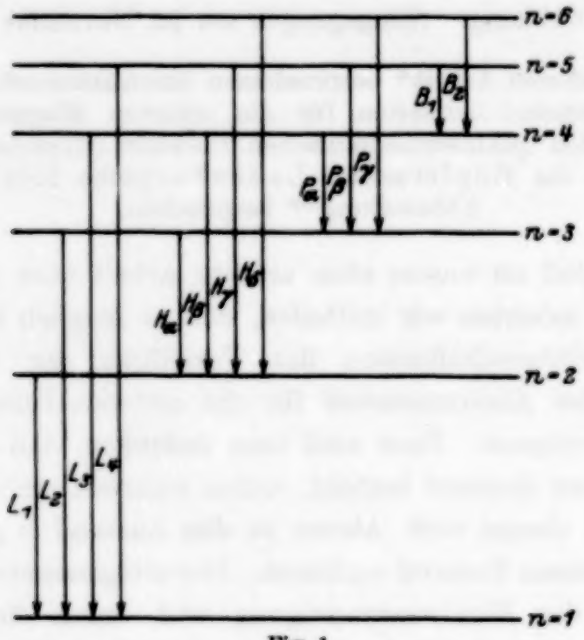


Fig. 1.

stammenden) Balmerlinien verhalten wie die Übergangswahrscheinlichkeiten. Also können wir (1) und (2) schreiben:

$$\alpha_1^3 N_1 = H'_\alpha + L'_2 - \{P'_\alpha + P'_\beta + P'_\gamma + \cdots \text{ usw.}\},$$
$$\alpha_1^4 N_1 = P'_\alpha + H'_\beta + L'_3 - \{B'_1 + B'_2 + \cdots \text{ usw.}\}.$$

Wir bekommen dann für das Anregungsverhältnis

$$\frac{\alpha_1^3}{\alpha_1^4} = \frac{H_\alpha + L'_2 - \{P'_\alpha + P'_\beta + P'_\gamma + \cdots\}}{P'_\alpha + H'_\beta + L'_3 - \{B'_1 + B'_2 \cdots\}}.$$

Aus den von uns gefundenen asymptotischen Intensitätsverhältnissen für niedrige Stromstärken und Drucke (0,004 mm und 50 mA), kombiniert mit den Messungen von Ornstein und Burger** über das Intensitätsverhältnis H_β/P_α, H_γ/P_β usw., folgen nun die erforderlichen Sprungzahlen. Wir erhalten schließlich

$$\frac{\alpha_1^3}{\alpha_1^4} = 3{,}7.$$

* Siehe hierzu und für das Folgende: ZS. f. Phys. **63**, 16, 1930.
** ZS. f. Phys. **62**, 636, 1930.

Wie in unserer Arbeit I* schon bemerkt, ist das Problem der Anregung durch Elektronenstoß für Wasserstoff von Elsasser** quantenmechanisch behandelt worden. Neuerdings hat auch H. Bethe*** Formeln für die Anregungswahrscheinlichkeiten gegeben, nicht aber für die Teilniveaus, wie es Elsasser gemacht hat, sondern für die Gesamtniveaus. Bethe findet für Φ_3 keine Übereinstimmung mit Elsassers Formeln und bemerkt, daß dies vielleicht von einem Rechenfehler in den komplizierteren Rechnungen Elsassers herrührt.

Wir haben daher die Betheschen Formeln benutzt, um das von der Theorie gegebene Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeiten zu berechnen. Wir finden:

Für 20 Volt Elektronen $\{\alpha_1^3/\alpha_1^4\}_{\text{theor.}} = 2{,}9$,
„ 30 „ „ . . . . . $= 3{,}1$,
„ sehr schnelle „ . . . . . $= 2{,}9$.

In derselben Weise, wie oben angegeben, kann man verfahren, um das Anregungsverhältnis für die Niveaus 3 und 5 zu bestimmen. Man erhält dann****:

$$\frac{\alpha_1^3}{\alpha_1^5} = \frac{H_a' + L_2' - \{P_a' + P_\beta' + P_\gamma' + \cdots\}}{B_1' + P_\beta' + H_\gamma' + L_4'} = 11{,}5.$$

Die Theorie gibt hier:

Für 30 Volt Elektronen $\{\alpha_1^3/\alpha_1^5\}_{\text{theor.}} = 5{,}8$,
für sehr schnelle † Elektronen . . . . $= 6{,}1$.

Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte ist nicht sehr gut, was vielleicht zum Teil dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die theoretischen Formeln für die von uns benutzten kleinen Elektronengeschwindigkeiten (nach Schätzung ungefähr 30 Volt) nicht gültig sind.

---

* l. c. S. 17.
** ZS. f. Phys. **45**, 522, 1927.
*** Ann. d. Phys. (5) **5**, 355, 1930, Nr. 3.
**** Die Linien, die vom Niveau $n = 6$ stammen, dürfen vernachlässigt werden.

† Für sehr schnelle Elektronen müssen nach Elsasser die Anregungswahrscheinlichkeiten den optischen Übergangswahrscheinlichkeiten proportional sein. Hiervon haben wir in unserer Arbeit I Gebrauch gemacht, jedoch versehentlich das Absorptionsverhältnis $H_\alpha/H_\beta = 5{,}37$ benutzt, während hier gebraucht werden sollte: $\frac{|x_{03}|^2}{|x_{04}|^2}$ (siehe z. B. Bethe, S. 340). Dies berechnet sich zu 2,91. Das zu erwartende Intensitätsverhältnis H_α/H_β für sehr schnelle Elektronen wird dann 2,18 . 2,91 = 6,3. Dies stimmt sehr gut mit den Messungen überein.

2. In einer kürzlich erschienenen Arbeit* behaupten die Herren Kopfermann und Ladenburg, daß sowohl in der Arbeit von Ornstein und Lindeman** wie in derjenigen von Ornstein und Burger*** die Selbstabsorption eine so wesentliche Rolle spielt, daß die Resultate dadurch ihren Sinn verlieren.

Demgegenüber möchten wir bemerken, daß in unserer Arbeit die Selbstabsorption eliminiert ist, da doch Druck und Stromstärke so weit variiert sind, daß für verschiedene Stromstärken und niedrige Drucke dieselben asymptotischen Intensitätsverhältnisse erhalten wurden (siehe z. B. Fig. 7, S. 14). Übrigens gestatten uns die Absorptionsmessungen von J. L. Snoek**** die Absorption in unserem Falle abzuschätzen; sie beträgt bei 50 mA und 0,004 mm (siehe Tabelle 3, S. 19) für H_α höchstens 3%.

Bei der Arbeit von Ornstein und Burger sind innerhalb sehr weiter Grenzen Druck und Stromstärke variiert, wobei sich ergab, daß für das Verhältnis H_β/P_α ebenfalls ein Grenzwert bei niedrigem Druck und kleiner Stromstärke erhalten wurde. Auf weitere Kontrollmessungen in dieser Richtung hoffen Burger und Ornstein bald zurückzukommen.

Wir möchten in diesem Zusammenhang auf die Arbeit von W. Bleeker† hinweisen, der durch Variation von Stromstärke und Konzentration des Salzes im Bogen gezeigt hat, daß bei Emissionsmessungen Resultate erhalten werden können, die durch Selbstabsorption nicht entstellt sind, indem man die äußeren Bedingungen variiert und die asymptotischen Werte aufsucht; dasselbe haben wir in der kritisierten Arbeit gemacht.

Die Bemerkung, wir hätten für die Intensität einer Linie eine andere Definition als die Einsteinsche angewandt, muß auf einem Mißverständnis beruhen. Wenn N_k die Zahl der Atome im Zustand k ist, so ist nach der Einsteinschen Definition die Intensität gegeben durch $N_k A_{kj} h \nu_{kj}$. Nun ist N_k gleich $C g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{k\Theta}}$ zu setzen, wenn die Atome in Strahlungsgleichgewicht sind, daher wird die Intensität ausgedrückt durch

$$J = C \cdot g_k A_{kj} h \nu_{kj} e^{-\frac{\varepsilon_k}{k\Theta}}.$$

---

* ZS. f. Phys. **65**, 187, 1930.
** Ebenda **63**, 8, 1930.
*** Ebenda **62**, 636, 1930.
**** J. L. Snoek, Dissertation Utrecht 1929.
† W. Bleeker, ZS. f. Phys. **63**, 760, 1930.

Das Intensitätsverhältnis zweier Linien einer Serie wird also, wenn wir über die Teilniveaus summieren:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\sum g_k A_{kj} h \nu_{kj}}{\sum g_i A_{ij} h \nu_{ij}} e^{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k\Theta}}.$$

In dieser Formel kann man nun für $\sum g_i A_{ij} \nu_{ij}$ die von Schrödinger berechneten theoretischen Werte einsetzen und aus den für J_1/J_2 (z. B. H_α/H_β) erhaltenen Resultaten versuchen, Θ zu bestimmen. Da wir genau nach dieser Methode verfahren sind, halten wir an den von uns gegebenen Temperaturen fest und damit an dem Resultat, daß für *unseren* Fall keine Temperaturanregung vorliegt, weil sonst die für H_α/H_β, H_β/H_γ, H_γ/H_δ, H_δ/H_ε und H_ε/H_ζ erhaltenen Θ gleich sein sollten. Die Unterschiede in den Temperaturwerten sind natürlich so zu verstehen, daß die oberen Niveaus weniger angeregt werden als bei Temperaturanregung in Gleichgewicht.

Inwieweit bei Ladenburg und seinen Mitarbeitern die Zustände durch spezifische Temperaturen beschrieben werden können, wäre am besten zu beurteilen, indem man untersucht, ob Triplett- und Singulettlinien im Ne-Spektrum im Verhältnis 1 : 3 stehen, bzw. durch Temperaturkorrektion dazu gebracht werden können. Bei unseren Heliummessungen (Ornstein-Burger-Kapuscinski) ergab sich für ziemlich hohe Drucke und Stromstärken eine derartige Möglichkeit nicht.

Wir glauben dann auch, daß der speziellen-spezifischen Anregung der Teilniveaus in allen solchen Fällen eine viel höhere Bedeutung zukommt, als Ladenburg und seine Mitarbeiter meinen. Für Helium, Quecksilber, Stickstoff (Bandenspektrum), Natrium ist in teilweise schon publizierten, teilweise noch nicht veröffentlichten Arbeiten klar hervorgetreten, daß die Anregung durch Elektronenstoß erfolgt, der der Strahlung parallel geht. Also wird in He das Singulettsystem bei höheren Elektronengeschwindigkeiten stärker angeregt als das Triplettsystem und die vom p-Niveau ausgehenden Linien wiederum stärker als die anderen. Um Temperaturgleichgewicht zu erhalten, müssen daher im allgemeinen die Triplettniveaus durch Stöße zweiter Art aus den Singulettniveaus geformt werden können. Inwieweit dies bei Neon für die benutzten Drucke und Stromstärken möglich ist, sollte noch untersucht werden. Daß diese Möglichkeit für benachbarte Zustände gegeben ist, ist wohl klar, da dann die kinetische Energie der stoßenden Atome zu einem solchen Stoß zweiter Art ausreicht; für weit auseinanderliegende Niveaus ist dies aber nicht

mehr der Fall. Daß in den früheren Multiplettmessungen die wirklichen Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten gefunden wurden, hängt zusammen mit den kleinen Energieunterschieden der Niveaus, wodurch bei verwickelten Anregungsbedingungen diese Niveaus noch gemäß den statistischen Gewichten besetzt sind. Für Wasserstoff, wo *s*-, *p*-, *d*-, *f*- usw. Niveaus bestehen, muß man unbedingt spezifische Anregung für die Teilniveaus annehmen. Bei den kleinen Drucken, mit denen wir gearbeitet haben, sind diese Anregungsfragen maßgebend, da von den Stößen zweiter Art abgesehen werden kann.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut Rostock.)

Analyse und Deutung der ultravioletten Salzsäurebanden.*

Von **M. Kulp** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1930.)

Eine Geisslerentladung in strömendem HCl-Gas gibt zwischen 3000 und 4000 Å ein linienreiches Bandensystem. Dies wurde unter Benutzung einer Dispersion von 2 bis 5 Å/mm aufgenommen und gedeutet. Es rührt her von einem $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Elektronensprung. Mit dieser Deutung ist der qualitative und quantitative experimentelle Befund in bester Übereinstimmung. Jede Bande hat zwölf Zweige; sechs davon, bei längeren Wellen gelegen, gehören zu $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-1/2}$, und sechs, bei kürzeren Wellen in einem Dublettabstand von 644 cm^{-1} gelegen, entsprechen dem Übergang $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+1/2}$. Der Π-Term ist ein verkehrter Term. Das Spektrum ist HCl^+, nicht HCl zuzuschreiben. Die Intensitätsverhältnisse werden diskutiert, die Banden in ein Nullinienschema eingeordnet und die Molekülkonstanten berechnet. Das Schwingungsquant des Grundzustandes beträgt $\nu = 2568\ cm^{-1}$, das des oberen Terms $\nu = 1527\ cm^{-1}$. Im Grundzustand haben Trägheitsmoment und Kernabstand die Werte $J_{\Pi_{-1/2}} = 2{,}78 \cdot 10^{-40}\ g\,cm^2$; $r_{\Pi_{-1/2}} = 1{,}32 \cdot 10^{-8}$ cm, $J_{\Pi_{+1/2}} = 2{,}87 \cdot 10^{-40} g\,cm^2$; $r_{\Pi_{+1/2}} = 1{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm.

A. Experimenteller Teil.

Die Untersuchungen über das Chlorwasserstoffspektrum beschränken sich hauptsächlich auf den ultraroten Teil. Über den ultravioletten Teil existieren nur kurze Mitteilungen. Absorptionsaufnahmen hat S. W. Leifson** bis weit ins Schumanngebiet hinein gemacht. Er fand nur mehrere kontinuierliche Absorptionsgebiete beginnend bei 2150 Å. Bis etwa 2000 Å von langen Wellen her habe ich diese Aufnahmen wiederholt, sie ergaben aber nichts Neues. In Emission hat E. B. Ludlam*** das Spektrum einer Chlorgasflamme in Wasserstoff brennend aufgenommen. Er fand neben kontinuierlicher Emission ein Bandensystem bei 385 $m\mu$, das er jedoch später als Schwefelspektrum durch Verunreinigung aus einer Schwefelsäurewaschflasche bezeichnete. Eine weitere kurze Mitteilung über ultraviolette Chlorwasserstoffemissions-

* Rostocker Dissertation. Eine kurze Notiz über die Ergebnisse dieser Arbeit erschien schon in: Die Naturwissensch. **18**, 719, 1930. Siehe auch: Vortrag, Königsberger Tagung, Phys. ZS. **31**, 959, 1930.

** S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.

*** E. B. Ludlam, Nature **123**, 86, 414, 1929.

banden ist von Br. A. Brice und F. A. Jenkins* gemacht worden. Sie fanden in einer Geisslerentladung zwischen $\lambda = 2830$ und $\lambda = 3966$ Å ein Bandensystem, das sie HCl^+ zuschreiben.

Da Brice und Jenkins nur eine Kantenanalyse angaben, versuchte ich mit neuen Aufnahmen unter Anwendung hoher Dispersion die Rotationsstruktur zu analysieren. Ich erhielt das Spektrum in einer Geisslerentladung mit Platinelektroden in strömendem HCl-Gas und einem Druck von 6 mm Hg. Der Spektrograph war ein Autokollimationsquarzapparat mit $1^1/_2$ Prismen. Seine Brennweite betrug 300 cm und sein Öffnungsverhältnis ungefähr 1/50. Die Belichtungszeit betrug $1^1/_2$ Stunden, bei einigen schwachen Banden auch 5 Stunden. Die Intensitäten sind geschätzt und durch Werte von 0 bis 10 angegeben. Die Dispersion änderte sich zwischen $\lambda = 3160$ und $\lambda = 4100$ Å von 18,2 bis 31,7 cm^{-1}/mm oder in Ångström von 1,8 bis 5,3 Å/mm. Da bei der Ausmessung im allgemeinen ein Einstellfehler von höchstens 0,005 mm für scharfe Linien beobachtet wurde, dürfte der Meßfehler für die Differenz zweier Linien nur 0,01 mm betragen; d. h. die größten Fehler in den Kombinationsdifferenzen dürften im kurzwelligen Teil nur etwa 0,2 cm^{-1}, im langwelligen nur etwa 0,3 cm^{-1} sein. Dies hat sich in der Analyse des Spektrums als zutreffend erwiesen. Wo die Fehler größer sind, ist dies auf Unschärfe oder Zusammenfallen von Linien zurückzuführen. Die Absolutwerte der Linien können natürlich stärkere Abweichungen zeigen.

B. Analyse der Banden.

Das Spektrum erstreckt sich ungefähr von 2800 bis 4400 Å. Alle Banden sind nach Rot abschattiert. *Alle Linien sind infolge Isotopieeffekts doppelt.* In den weiter unten mitgeteilten Tabellen ist für jede Linie nur die stärkere Isotopenkomponente (zu HCl_{35} gehörend) angegeben. Zwischen $\lambda = 3156$ und $\lambda = 4093$ Å wurden annähernd 2000 Linien ausgemessen. Besonders in den Bandenköpfen ist die Dichte der Linien so groß, daß durch gegenseitige Überlagerung die Messung häufig ungenau wurde. An Fremdlinien waren Chlorlinien besonders stark. Auch wurden einige Platinlinien, vom Elektrodenmaterial herrührend, und die stärksten Hg-Linien (aus einem Manometer) gefunden. *Bei 3100 Å beginnt ein schwaches Kontinuum mit einem Maximum bei etwa 3000 Å. Ein zweites, sehr viel stärkeres beginnt bei $\lambda = 2630$ bis 2640 Å und erreicht sein Maximum bei $\lambda = 2570$ bis 2580 Å.*

* Br. A. Brice u. F. A. Jenkins, Nature **123**, 944, 1929.

Tabelle 1.

Bande $\nu = 28416\,\mathrm{cm}^{-1}$; $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+1/2}$ $(0 \rightarrow 0)$.

$\mathfrak{J}$	$R_+^-(\mathfrak{J})$	$R_+^+(\mathfrak{J})$	$Q_+^-(\mathfrak{J})$	$Q_+^+(\mathfrak{J})$	$P_+^-(\mathfrak{J})$	$P_+^+(\mathfrak{J})$
$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
$^3/_2$	28488,1†	28445,7†	28444,4	28415,6	28414,8†	28401,1
$^5/_2$	498,4	442,1	440,1	397,7	396,0	368,4*
$^7/_2$	503,7†	433,2*	430,8	375,0	372,6	330,4
$^9/_2$	504,0*	420,3	417,0*	347,4	344,2	288,3
$^{11}/_2$	500,1	402,5	398,8*	314,9	311,4	241,5
$^{13}/_2$	491,1	379,9	375,0*	277,6	273,9	189,8
$^{15}/_2$	477,3	352,7	347,4*	236,0	231,4	133,7
$^{17}/_2$	458,5	320,6	314,9	189,8	184,6	073,5
$^{19}/_2$	434,8	283,6	277,6	138,6	132,7*	008,4
$^{21}/_2$	406,1	241,5	235,5†	082,9	076,8	27939,0
$^{23}/_2$	372,2†	195,2	188,2	022,1	015,9*	864,7
$^{25}/_2$	333,0	143,6	135,6	27956,9	27949,2*	785,9
$^{27}/_2$		087,0	078,5	887,0	879,0	702,4
$^{29}/_2$		025,2		812,3	803,6	614,5
$^{31}/_2$				732,2†	723,3	521,7
$^{33}/_2$				647,2		424,4
$^{35}/_2$				557,7		322,3
$^{37}/_2$				462,6*		215,1
$^{39}/_2$				363,1		

Tabelle 2.

Bande $\nu = 27773\,\mathrm{cm}^{-1}$; $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-1/2}$ $(0 \rightarrow 0)$.

$\mathfrak{J}$	$R_-^-(\mathfrak{J})$	$R_-^+(\mathfrak{J})$	$Q_-^-(\mathfrak{J})$	$Q_-^+(\mathfrak{J})$	$P_-^-(\mathfrak{J})$	$P_-^+(\mathfrak{J})$
$^1/_2$	27810,6*	27782,8	27782,0†	27767,2		
$^3/_2$	824,0	782,8	781,3	752,1*	27751,3†	27738,3
$^5/_2$	832,6	777,8	775,6	732,0*	730,3†	703,7†
$^7/_2$	835,4	767,2	764,8	707,0	704,2	664,2†
$^9/_2$	833,1†	752,1*	748,7	675,9	673,7*	619,4
$^{11}/_2$	825,5	732,0*	727,6	639,7	636,7	570,0
$^{13}/_2$	812,7†	705,2†	700,7	599,0	595,2	515,0
$^{15}/_2$	794,5	673,7	668,8	552,9	548,4	455,0
$^{17}/_2$	770,6	636,7*	631,8	501,5	496,5	390,2†
$^{19}/_2$	741,7	595,2	588,9	445,1	439,6	320,0
$^{21}/_2$	707,0	547,5†	541,1	383,4†	377,4	245,0
$^{23}/_2$	666,9	494,9†	488,0	316,5	310,1	164,7
$^{25}/_2$	621,1	437,4	429,5	245,0	237,8	079,9*
$^{27}/_2$	570,0	373,7	365,5	168,2	160,4	26989,4
$^{29}/_2$	513,0	305,3*	296,3	086,0	077,4	894,2
$^{31}/_2$	450,5	231,2	221,4	26998,5	26989,4	794,2
$^{33}/_2$	382,5†	151,5	141,2	906,0	896,3	688,9
$^{35}/_2$	308,0	066,4	055,6	808,4	798,1	578,7
$^{37}/_2$	229,5	26975,5	26964,4	705,4	694,6	
$^{39}/_2$		879,4	867,6	597,4	586,0	
$^{41}/_2$			765,5	484,0	472,1	
$^{43}/_2$			658,4†	364,9	352,9	
$^{45}/_2$			546,3		228,9	

Tabelle 3. Bande $\nu = 29944\,\mathrm{cm}^{-1}$; $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+1/2}$ $(1 \rightarrow 0)$.

$\mathfrak{J}$	$R_+^-(\mathfrak{J})$	$R_+^+(\mathfrak{J})$	$Q_+^-(\mathfrak{J})$	$Q_+^+(\mathfrak{J})$	$P_+^-(\mathfrak{J})$	$P_+^+(\mathfrak{J})$
$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
$^3/_2$	30011,3†	29971,2†	29969,7	29942,9	29941,9	29928,5
$^5/_2$	019,1	965,4	963,3	923,2	921,8*	894,8
$^7/_2$	021,1*	954,4	951,7	898,1	896,0	855,7
$^9/_2$	018,1	937,8	934,6	867,8	865,2	811,4
$^{11}/_2$	009,6	916,3	912,6	832,3	828,9	762,2
$^{13}/_2$	29995,6	889,4	885,0	791,5	787,6	707,4
$^{15}/_2$	975,9	856,9	852,1	745,5	741,1	647,6
$^{17}/_2$	950,8	819,2	814,0	693,9	688,9	582,8*
$^{19}/_2$	920,5	776,0	770,1	637,0	631,4	513,2
$^{21}/_2$	884,0	727,5	720,8	575,3	569,0*	437,8
$^{23}/_2$	842,0	673,1	665,7	508,3	501,5	357,4
$^{25}/_2$	794,4	613,6	605,7	435,4	428,1	272,0
$^{27}/_2$	741,1	548,3	540,0	357,4	349,4	181,0
$^{29}/_2$		477,8	468,8	273,6	265,2	084,7
$^{31}/_2$		401,3	391,6	184,9*	175,3	28983,4
$^{33}/_2$		318,8	309,2	090,1	080,3	876,3
$^{35}/_2$				28989,7	28979,7	764,5
$^{37}/_2$				883,8		647,6
$^{39}/_2$				772,5		525,3
$^{41}/_2$				655,6		397,7
$^{43}/_2$				533,3		264,3
$^{45}/_2$				406,1		125,6
$^{47}/_2$						27981,5

Tabelle 4. Bande $\nu = 29300\,\mathrm{cm}^{-1}$; $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-1/2}$ $(1 \rightarrow 0)$.

$\mathfrak{J}$	$R_-^-(\mathfrak{J})$	$R_-^+(\mathfrak{J})$	$Q_-^-(\mathfrak{J})$	$Q_-^+(\mathfrak{J})$	$P_-^-(\mathfrak{J})$	$P_-^+(\mathfrak{J})$
$^1/_2$	29335,1	29309,2	29308,1	29294,3	—	—
$^3/_2$	347,2	308,1	306,5	278,6	29277,6	29265,7†
$^5/_2$	353,1	301,1	299,1	257,0	255,6	230,5†
$^7/_2$	353,1	288,3	285,6	229,5	227,4	189,6
$^9/_2$	347,2	269,4	266,4	196,4	193,8	143,0*
$^{11}/_2$	335,1	245,2*	241,3	157,5	154,2	090,1
$^{13}/_2$	317,1	214,6	210,2	112,8	109,0	032,4
$^{15}/_2$	293,1	178,2	173,2	062,3	057,9	28968,9
$^{17}/_2$	263,2	135,8	130,4	006,0	000,9	899,5
$^{19}/_2$	227,4*	087,5	081,5	28943,9	28938,4	824,5
$^{21}/_2$	184,9*	033,7	026,8	876,3	870,0	743,8
$^{23}/_2$	136,7†	28973,5	28966,2	802,5	796,0	657,5
$^{25}/_2$	082,5†	907,4	899,5	723,3	716,2	565,7
$^{27}/_2$	022,3	835,5	827,1	638,6	630,7	468,2
$^{29}/_2$	28955,7	757,6	748,6	547,9	539,5	365,1
$^{31}/_2$	882 6	673,7	664,2	451,1*	442,1	256,3
$^{33}/_2$	803,9	584,0	573,8	349,1	339,5	141,9
$^{35}/_2$	718,5		477,3		231,4	
$^{37}/_2$	627,2		375,0*			
$^{39}/_2$	529,6		266,0			
$^{41}/_2$	425,3		151,2			
$^{43}/_2$			030,2			
$^{45}/_2$			27903,6			

Tabelle 5.

Bande $\nu = 31395\,\mathrm{cm}^{-1}$; $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+1/2}$ $(2 \rightarrow 0)$.

$\mathfrak{J}$	$R_+^-(\mathfrak{J})$	$R_+^+(\mathfrak{J})$	$Q_+^-(\mathfrak{J})$	$Q_+^+(\mathfrak{J})$	$P_+^-(\mathfrak{J})$	$P_+^+(\mathfrak{J})$
$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
$^3/_2$	31459,3†	31420,7†	31419,4*	31394,0	31392,7	31380,2
$^5/_2$	464,6†	413,2	411,3	372,7	371,3	345,7
$^7/_2$	463,3*	399,9	397,1	345,7	343,9	305,2
$^9/_2$	456,6†	380,2	377,1	313,0	310,4	259,2
$^{11}/_2$	444,0	354,9	351,1	274,4	271,3	207,3
$^{13}/_2$	425,1	323,6	319,3	229,9	226,1	149,5
$^{15}/_2$	399,9	286,4	281,4	179,5	175,1	086,2
$^{17}/_2$	368,8	243,0	237,6	123,2	118,4	017,2
$^{19}/_2$	331,4†	193,7	187,7	061,1	055,6	30942,3
$^{21}/_2$	287,8	138,5	131,9	30993,1	30987,1	861,8
$^{23}/_2$	238,0†	077,0	069,9	919,2	912,7	775,3
$^{25}/_2$	182,1	009,6	001,9	839,4	832,2	682,8*
$^{27}/_2$	119,8	30936,2	30927,9	753,4	745,7	584,8
$^{29}/_2$	051,0	856,5	847,4	661,4	653,0	480,9
$^{31}/_2$	30975,5	770,4	760,9	563,4	554,5	371,2
$^{33}/_2$	893,9	678,2†	668,2	459,2	449,7	255,5
$^{35}/_2$		579,5	568,9	348,9	339,0	134,1
$^{37}/_2$		474,2	463,4	232,6	222,1	006,9
$^{39}/_2$		362,6	351,4	110,5		29873,8
$^{41}/_2$		245,2				734,8
$^{43}/_2$						589,8

Tabelle 6.

Bande $\nu = 30751\,\mathrm{cm}^{-1}$; $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-1/2}$ $(2 \rightarrow 0)$.

$\mathfrak{J}$	$R_-^-(\mathfrak{J})$	$R_-^+(\mathfrak{J})$	$Q_-^-(\mathfrak{J})$	$Q_-^+(\mathfrak{J})$	$P_-^-(\mathfrak{J})$	$P_-^+(\mathfrak{J})$
$^1/_2$	30785,7	30760,4†	30759,4	30745,7	—	—
$^3/_2$	795,3	757,9	756,2	729,4	30728,6	30717,2
$^5/_2$	798,6	749,0	746,9	706,8	705,4*	681,2*
$^7/_2$	795,3	733,7	731,0	677,4*	675,6	639,4
$^9/_2$	785,7	711,9	708,8	642,1	639,4	590,9
$^{11}/_2$	769,4	683,9*	680,1	600,0	596,7	536,2
$^{13}/_2$	746,9*	649,0	644,7	551,6	547,8	475,2
$^{15}/_2$	717,2	607,8	602,9	496,8	492,5	407,7
$^{17}/_2$	681,2	560,1	554,5	435,8	430,8	334,1
$^{19}/_2$	638,4	505,9	499,8	368,1	362,6	254,2
$^{21}/_2$	589,4	445,0	438,4	294,1	288,2	167,7
$^{23}/_2$	533,6	377,6	370,5	214,1	207,4	075,4*
$^{25}/_2$	470,6	303,8	296,0	127,5	120,3	
$^{27}/_2$	401,3		215,1	034,6	026,7	
$^{29}/_2$	325,2		127,5	29935,2	29927,1	
$^{31}/_2$	242,4		033,5		821,2	
$^{33}/_2$	152,7†		29932,9		708,8	
$^{35}/_2$	056,2		825,9		589,8*	
$^{37}/_2$	29953,3				465,0	
$^{39}/_2$					333,4*	

Tabelle 7.

Bande $\nu = 25847\,\mathrm{cm}^{-1}$; $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+1/2}$ $(0 \rightarrow 1)$.

$\mathfrak{J}$	$R_+^-(\mathfrak{J})$	$R_+^+(\mathfrak{J})$	$Q_+^-(\mathfrak{J})$	$Q_+^+(\mathfrak{J})$	$P_+^-(\mathfrak{J})$	$P_+^+(\mathfrak{J})$
$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
$^3/_2$	25919,6†	25877,9*	25875,5	25847,2*	25847,2*	25833,0
$^5/_2$	931,5	875,5*	873,2	831,0	829,4*	801,1
$^7/_2$	939,3	868,7	866,2	810,1	808,1	765,8
$^9/_2$	942,7†	858,6	855,4	785,1	782,4	726,1
$^{11}/_2$	942,1	844,3	840,2	756,1	752,9	682,6
$^{13}/_2$	937,2	825,7	821,3	723,3	719,5	635,4
$^{15}/_2$	927,9	803,3	797,8	686,2	682,6*	584,3
$^{17}/_2$	914,5	776,1	770,6	645,3	640,8	528,9
$^{19}/_2$	896,4	745,3	738,9	600,1	594,2	470,1
$^{21}/_2$	874,1†	710,0	703,2	551,0	544,6†	406,9
$^{23}/_2$	847,2	670,3	662,9	497,5	490,4	339,8
$^{25}/_2$	816,0	626,5	618,6	440,1	432,9*	268,9
$^{27}/_2$		578,3	569,6	378,3	370,4	193,7
$^{29}/_2$			516,9*	312,5	303,7	115,1
$^{31}/_2$			459,2	242,2		031,8
$^{33}/_2$			396,8	167,9		24944,7
$^{35}/_2$			329,9	089,1		

Tabelle 8.

Bande $\nu = 25205\,\mathrm{cm}^{-1}$; $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-1/2}$ $(0 \rightarrow 1)$.

$\mathfrak{J}$	$R_-^-(\mathfrak{J})$	$R_-^+(\mathfrak{J})$	$Q_-^-(\mathfrak{J})$	$Q_-^+(\mathfrak{J})$	$P_-^-(\mathfrak{J})$	$P_-^+(\mathfrak{J})$
$^1/_2$	25241,3†	25214,2†	25211,8	25199,2	—	—
$^3/_2$	256,3	215,2†	213,6*	184,4*	25184,4*	25172,3
$^5/_2$	266,5	211,8	210,1	166,2*	164,5*	138,6
$^7/_2$	272,2	204,0	201,5	143,1	140,9	100,9†
$^9/_2$	272,9†	191,2	188,1	115,1	112,9	059,4*
$^{11}/_2$	268,9	174,4	170,6	083,0	079,8	012,7
$^{13}/_2$	260,4	152,5	148,2	046,7	042,6	24962,3†
$^{15}/_2$	246,9	126,1	121,1	005,6	001,0	907,2
$^{17}/_2$	228,6	095,1	089,1*	24960,2	24955,0	848,2†
$^{19}/_2$	206,0	059,4	053,3	909,9	904,4	785,1
$^{21}/_2$	178,1	019,3	012,7	855,4	849,4	717,0
$^{23}/_2$	145,7	24974,3	24967,1	796,4	790,0*	
$^{25}/_2$	108,2	925,1	916,8	733,0	725,5	
$^{27}/_2$	065,9	870,7†	861,8	665,2	657,3	
$^{29}/_2$		811,2	802,1	592,6	583,8	
$^{31}/_2$		747,1	738,0	515,4	505,8*	
$^{33}/_2$		678,6	668,6			
$^{35}/_2$		605,4	594,6			
$^{37}/_2$		527,1†	515,4			
$^{39}/_2$		443,8	431,3			

Die gemessenen Linien konnten in die in den Tabellen 1 bis 8 angegebenen Banden eingeordnet werden. Die Bezeichnungen der Zweige finden ihre Erklärung weiter unten. Ist eine Linie mit * versehen, so war sie besonders unscharf und nur ungenau zu messen, ein † bedeutet, daß die Linie nicht gefunden, sondern mit Hilfe der Kombinationsbeziehungen berechnet wurde, weil sie entweder durch andere Linien verdeckt oder an Intensität zu schwach war.

Jede Teilbande besteht aus zwölf Zweigen. Sie lassen sich in zwei Gruppen zu je sechs Zweigen nach Art der Fig. 1 im Fortratdiagramm anordnen. Beide Gruppen einer Bande sind 644 cm^{-1} getrennt. Um die Linien auf Kombinationen von Termen zurückzuführen, wollen wir probeweise den Ansatz I machen. (Wir werden später sehen, daß dies der

Fig. 1.

Ansatz für eine $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Kombination ist.) Hierin sind einfach gestrichen die Terme des oberen, also des Anfangszustandes, und zweifach gestrichen

$$\left.\begin{array}{llll} R_+^+(\mathfrak{J}) = F'_+(\mathfrak{J}+1) - F''_{+A}(\mathfrak{J}); & R_+^-(\mathfrak{J}) = F'_-(\mathfrak{J}+1) - F''_{+B}(\mathfrak{J}) \\ Q_+^+(\mathfrak{J}) = F'_+(\mathfrak{J}) - F''_{+B}(\mathfrak{J}); & Q_+^-(\mathfrak{J}) = F'_-(\mathfrak{J}) - F''_{+A}(\mathfrak{J}) \\ P_+^+(\mathfrak{J}) = F'_+(\mathfrak{J}-1) - F''_{+A}(\mathfrak{J}); & P_+^-(\mathfrak{J}) = F'_-(\mathfrak{J}-1) - F''_{+B}(\mathfrak{J}) \\ R_-^+(\mathfrak{J}) = F'_+(\mathfrak{J}+1) - F''_{-B}(\mathfrak{J}); & R_-^-(\mathfrak{J}) = F'_-(\mathfrak{J}+1) - F''_{-A}(\mathfrak{J}) \\ Q_-^+(\mathfrak{J}) = F'_+(\mathfrak{J}) - F''_{-A}(\mathfrak{J}); & Q_-^-(\mathfrak{J}) = F'_-(\mathfrak{J}) - F''_{-B}(\mathfrak{J}) \\ P_-^+(\mathfrak{J}) = F'_+(\mathfrak{J}-1) - F''_{-B}(\mathfrak{J}); & P_-^-(\mathfrak{J}) = F'_-(\mathfrak{J}-1) - F''_{-A}(\mathfrak{J}) \end{array}\right\} \quad \text{I}$$

die des Endzustandes. Die Indizes + und — sowie A und B, deren Bedeutung weiter unten klargestellt wird, seien hier nur zur Charakterisierung verschiedener Terme benutzt. Für alle Zweige, die zu demselben Schwingungsübergang gehören (eine Teilbande also), müssen dann folgende sechs Kombinationsbeziehungen II erfüllt sein, die für das Bestehen von Ansatz I notwendig und hinreichend sind. Betrachtet man mehrere Teilbanden,

Tabelle 9. $\nu = (29300; 29944)\ \mathrm{cm}^{-1}$.

$\mathfrak{J}$	$F''_{+B}(\mathfrak{J}+1) - F''_{+A}(\mathfrak{J})$		$F''_{+A}(\mathfrak{J}+1) - F''_{+B}(\mathfrak{J})$		$F''_{-A}(\mathfrak{J}+1) - F''_{-B}(\mathfrak{J})$		$F''_{-B}(\mathfrak{J}+1) - F''_{-A}(\mathfrak{J})$		$F'_{+}(\mathfrak{J}+1) - F'_{-}(\mathfrak{J})$		$F'_{-}(\mathfrak{J}+1) - F'_{+}(\mathfrak{J})$	
	$R^{+}_{+} - Q^{+}_{+}$	$Q^{-}_{+} - P^{-}_{+}$	$R^{-}_{+} - Q^{-}_{+}$	$Q^{+}_{+} - P^{+}_{+}$	$R^{+}_{-} - Q^{+}_{-}$	$Q^{-}_{-} - P^{-}_{-}$	$R^{-}_{-} - Q^{-}_{-}$	$Q^{+}_{-} - P^{+}_{-}$	$R^{+}_{+} - Q^{-}_{+}$	$R^{+}_{-} - Q^{-}_{-}$	$R^{-}_{+} - Q^{+}_{+}$	$R^{-}_{-} - Q^{+}_{-}$
$^{1}/_{2}$	—	—	—	—	30,6	30,5	28,6	28,6	—	1,1	—	40,8
$^{3}/_{2}$	48,2	47,9	48,0	48,1	51,1	50,9	48,1	48,1	1,5	1,6	68,5	68,6
$^{5}/_{2}$	67,3	67,3	67,4	67,5	71,6	71,7	67,5	67,4	2,1	2,0	95,9	96,1
$^{7}/_{2}$	86,6	86,5	86,5	86,7	91,9	91,8	86,7	86,5	2,7	2,7	123,0	123,6
$^{9}/_{2}$	105,5	105,7	105,5	105,6	111,9	112,2	105,9	106,3	3,2	3,0	150,3	150,8
$^{11}/_{2}$	124,8	125,0	124,6	124,9	132,4	132,3	124,7	125,1	3,7	3,9	177,3	177,6
$^{13}/_{2}$	143,9	143,9	143,5	143,9	152,3	152,3	143,9	143,9	4,4	4,2	204,1	204,3
$^{15}/_{2}$	163,0	163,2	161,9	162,7	172,2	172,3	162,7	162,8	4,8	5,0	230,4	230,8
$^{17}/_{2}$	182,2	182,6	180,7	180,7	191,9	192,0	181,7	181,5	5,2	5,4	256,9	257,2
$^{19}/_{2}$	200,7	201,1	199,7	199,2	211,2	211,5	200,6	200,1	5,9	6,0	283,5	283,5
$^{21}/_{2}$	219,2	219,3	218,3	217,9	231,2	230,8	218,7	218,8	6,7	6,9	308,7	308,6
$^{23}/_{2}$	237,7	237,6	236,3	236,3	250,2	250,0	236,8	236,8	7,4	7,3	333,7	333,8
$^{25}/_{2}$	256,2	256,3	254,4	254,4	268,8	268,8	255,1	255,1	7,9	7,9	359,0	358,9
$^{27}/_{2}$	274,7	274,8	272,3	272,7	287,6	287,6	273,7	273,5	8,3	8,4	383,7	383,7
$^{29}/_{2}$	292,9	293,5			306,5	306,5	291,5	291,6	9,0	9,0		
$^{31}/_{2}$	311,2	311,3			324,6	324,7	308,8		9,7	9,5		
$^{33}/_{2}$	329,1	329,5					326,6					

so sind die Termdifferenzen II (1 bis 4) gleich, wenn der Endzustand, (5 bis 6), wenn der Anfangszustand derselbe ist.

$$\left.\begin{aligned}
&1.\ R_+^+(\mathfrak{J}) - Q_+^+(\mathfrak{J}+1) = Q_+^-(\mathfrak{J}) - P_+^-(\mathfrak{J}+1) = F''_{+B}(\mathfrak{J}+1) - F''_{+A}(\mathfrak{J})\\
&2.\ R_+^-(\mathfrak{J}) - Q_+^-(\mathfrak{J}+1) = Q_+^+(\mathfrak{J}) - P_+^+(\mathfrak{J}+1) = F''_{+A}(\mathfrak{J}+1) - F''_{+B}(\mathfrak{J})\\
&3.\ R_-^+(\mathfrak{J}) - Q_-^+(\mathfrak{J}+1) = Q_-^-(\mathfrak{J}) - P_-^-(\mathfrak{J}+1) = F''_{-A}(\mathfrak{J}+1) - F''_{-B}(\mathfrak{J})\\
&4.\ R_-^-(\mathfrak{J}) - Q_-^-(\mathfrak{J}+1) = Q_-^+(\mathfrak{J}) - P_-^+(\mathfrak{J}+1) = F''_{-B}(\mathfrak{J}+1) - F''_{-A}(\mathfrak{J})
\end{aligned}\right\} \text{II}$$

$$\left.\begin{aligned}
&5.\ R_+^+(\mathfrak{J}) - Q_+^-(\mathfrak{J}) = R_-^+(\mathfrak{J}) - Q_-^-(\mathfrak{J}) = F'_+(\mathfrak{J}+1) - F'_-(\mathfrak{J})\\
&6.\ R_+^-(\mathfrak{J}) - Q_+^+(\mathfrak{J}) = R_-^-(\mathfrak{J}) - Q_-^+(\mathfrak{J}) = F'_-(\mathfrak{J}+1) - F'_+(\mathfrak{J})
\end{aligned}\right\}$$

Aus den Tabellen 1 bis 8 der Banden geht hervor, daß diese sechs Kombinationsbeziehungen für alle Banden erfüllt sind. Als Beispiel sind für die Bande bei $\nu^* = (29300; 29944)$ cm^{-1} die einzelnen Termdifferenzen in cm^{-1} in Tabelle 9 angeführt. Von solchen Tabellen wurden vier aufgestellt, die alle die gleiche gute Übereinstimmung zeigen.

Tabelle 10.

$\mathfrak{J}$	$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+\,1/2}$		$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-\,1/2}$	
	II (1)	II (2)	II (3)	II (4)
$^1/_2$	—	—	30,7	28,9
$^3/_2$	48,0	48,0	51,0	48,3
$^5/_2$	67,4	67,5	71,5	67,6
$^7/_2$	86,7	86,5	91,6	86,6
$^9/_2$	105,6	105,6	112,0	105,9
$^{11}/_2$	124,9	124,9	132,3	124,7
$^{13}/_2$	144,0	143,7	152,3	143,9
$^{15}/_2$	163,0	162,4	172,2	162,7
$^{17}/_2$	182,2	180,9	192,0	181,6
$^{19}/_2$	200,7	199,4	211,5	200,3
$^{21}/_2$	219,3	217,9	231,0	218,8
$^{23}/_2$	237,8	236,3	250,2	237,2
$^{25}/_2$	256,3	254,4	268,9	255,4
$^{27}/_2$	274,8	272,5	287,8	273,7
$^{29}/_2$	293,2	290,3	306,6	291,6
$^{31}/_2$	311,2	307,8	324,7	309,2
$^{33}/_2$	329,3	325,2	342,7	326,8
$^{35}/_2$	346,8	342,2	360,9	343,5
$^{37}/_2$	363,7	358,6	378,4	361,3
$^{39}/_2$		375,1	395,5	378,4
$^{41}/_2$		391,3	412,6	395,1
$^{43}/_2$		407,7		

* In der Klammer gibt die erste Zahl die Nullinie der einen Zweiggruppe (Fig. 1), die zweite die Nullinie der anderen.

Tabelle 11.

$\mathfrak{J}$	$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+\,1/2}$		$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-\,1/2}$	
	II (1)	II (2)	II (3)	II (4)
$^1/_2$	—	—	29,3	27,2
$^3/_2$	46,7	46,4	49,0	46,2
$^5/_2$	65,1	65,2	69,0	65,0
$^7/_2$	83,7	84,0	88,7	84,1
$^9/_2$	102,5	102,5	108,3	102,3
$^{11}/_2$	120,9	120,7	127,9	120,7
$^{13}/_2$	139,5	139,2	147,1	139,3
$^{15}/_2$	157,8	157,3	166,0	157,8
$^{17}/_2$	176,0	175,4	185,0	175,3
$^{19}/_2$	194,3	193,2	204,0	193,3
$^{21}/_2$	212,5	211,2	222,8	211,0
$^{23}/_2$	230,2	228,9	241,5	228,9
$^{25}/_2$	248,2	246,4	259,7	246,4
$^{27}/_2$	265,8	263,7		263,8
$^{29}/_2$		280,7		
$^{31}/_2$		297,5		

Da für die drei Banden $\nu = (27773; 28414)$, $\nu = (29300; 29944)$ und $\nu = (30751; 31395)$ dieselben Kombinationsdifferenzen II (1 bis 4) gefunden wurden, müssen diese Banden denselben Endzustand haben, und die Banden $\nu = (27773; 28414)$ und $\nu = (25205; 25847)$ denselben Anfangszustand, da bei ihnen die Kombinationsbeziehungen II (5; 6) übereinstimmen, während II (1 bis 4) verschieden sind. Für die drei ersten Banden gibt Tabelle 10 die Werte der Termdifferenzen, wobei aus allen Zahlenwerten das Mittel genommen wurde, für die letzte Bande $\nu = (25205; 25847)$ finden sie sich in Tabelle 11.

Aus der Anzahl der Bandenzweige, ihrer Anordnung und dem Bestehen obiger Kombinationsbeziehungen kann geschlossen werden, daß der obere Term ein $^2\Sigma$-, der untere ein $^2\Pi$-Term ist. Dies wird klar werden, wenn wir im folgenden die Struktur einer $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Kombination theoretisch erörtern.

C. Der Typus der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Banden.

Bei einem $^2\Sigma$-Term ist die Komponente Λ des Drehimpulses der Elektronenbahnen nach der Molekülachse gleich Null. Es besteht also keine Wechselwirkung zwischen Spin und Λ, sondern nur eine solche zwischen Spin und Rotation. Der Spin stellt sich entweder parallel oder antiparallel mit den Komponenten $\mathfrak{S} = +\,^1/_2$ und $\mathfrak{S} = -\,^1/_2$ zur Rotationsachse ein. Jeder Rotationszustand $K = 0, 1, 2, \ldots$ spaltet daher in die verschiedenen Niveaus $\mathfrak{J} = K + \mathfrak{S}$ auf. Wir erhalten

zwei Rotationstermfolgen, für ${}^2\Sigma_{+\,1/2}$ und ${}^2\Sigma_{-\,1/2}$, wobei der Index den Wert von $\mathfrak{S}$ angibt. Diese beiden Folgen sind im oberen Teil der schematischen Fig. 2* horizontal nach rechts aufgetragen. ${}^2\Sigma_{+\,1/2}$ beginnt bei $K = 0$ mit $\mathfrak{J} = 1/2$, ${}^2\Sigma_{-\,1/2}$ erst bei $K = 1$ mit $\mathfrak{J} = 1/2$. Die Termfolgen mit $\mathfrak{S} = +1/2$ sind oben als F'_+-Terme, die mit $\mathfrak{S} = -1/2$ als F'_--Terme bezeichnet und lassen sich durch die Formel III darstellen.

$$F'(\mathfrak{J}) = B(\mathfrak{J} - \mathfrak{S} + 1/2)^2 + C\,\mathfrak{S}(\mathfrak{J} - \mathfrak{S} + 1/2); \qquad \text{III}$$

Formel III ist noch durch Glieder höheren Grades zu ergänzen, die die Änderungen des Trägheitsmoments durch die Rotation berücksichtigen.

Für den ${}^2\Pi$-Term ist $\Lambda = 1$. Der Spin hat in diesem Falle die parallele und antiparallele Einstellungsmöglichkeit zur Molekülachse mit den Komponenten $\Sigma = +1/2$ und $\Sigma = -1/2$. Diese geben die beiden Terme ${}^2\Pi_{+\,1/2}$ und ${}^2\Pi_{-\,1/2}$ und entsprechen den beiden früheren Bezeichnungen $F''_+(\mathfrak{J})$ und $F''_-(\mathfrak{J})$. Ihr Energieunterschied (Dublettaufspaltung) beträgt für das untersuchte Bandensystem 644 cm^{-1}. Wir haben hier den Hundschen Kopplungsfall a**. Da nun $\Lambda = 1$ in der einen wie in der anderen Richtung zur Molekülachse liegen kann, beide Richtungen aber infolge des elektrischen Feldes dieselbe Termenergie ergeben, ist jeder der beiden ${}^2\Pi$-Terme doppelt zu zählen (Entartung). Fügen wir jetzt die Rotation noch hinzu, so tritt eine Entkopplung des Bahndrehimpulses und eine Aufhebung der Entartung ein. Nämlich bei völliger Entkopplung von l (Hunds Fall d) besteht statt der Einstellung zur Molekülachse mit Λ eine ähnliche Einstellung zur Rotationsachse mit der Komponente Ω; nur daß jetzt als Folge des magnetischen Feldes die beiden Rotationsachsenrichtungen verschiedene Energie und daher vier verschiedene Terme, F''_{+A}, F''_{+B}, F''_{-A} und F''_{-B} liefern. Beim Übergang vom Kopplungsfall a zum Falle d muß daher jeder der beiden Terme ${}^2\Pi_{+\,1/2}$ und ${}^2\Pi_{-\,1/2}$ in die Komponenten A und B aufspalten, deren Rotationstermfolgen im unteren Teil der Fig. 2 dargestellt sind. ${}^2\Pi_{+\,1/2}$ beginnt mit $\mathfrak{J} = 3/2$, ${}^2\Pi_{-\,1/2}$ mit $\mathfrak{J} = 1/2$. Im Gegensatz zu leichten Molekülen ist die l-Entkopplung hier nur mittelbar. Die Rotation wirkt direkt entkoppelnd auf den Spin; die Spin-Entkopplung aber zieht durch die starke Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls eine Entkopplung von l nach sich (unselbständige l-Entkopplung)***.

---

* Siehe E. Wigner u. E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.
** F. Hund, ebenda **36**, 657, 1926.
*** W. Weizel, Phys. ZS. **31**, 880, 1930.

In der Fig. 2 sind die verschiedenen Rotationsniveaus abwechselnd durch × und | markiert, um hierdurch die mit „positiv" und „negativ" bezeichneten Symmetrieeigenschaften in bezug auf den Schwerpunkt anzudeuten (Kronigs* β-Symmetrie). × entspricht „positiv", | entspricht „negativ". Diese Symmetrie verursacht die Auswahlregel: positive Terme kombinieren nur mit negativen und umgekehrt. Außerdem ist die Auswahlregel $\Delta\mathfrak{J} = 0, \pm 1$ zu beachten. Für den Elektronensprung ${}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{-1/2}$ nach dem Endniveau $\mathfrak{J} = {}^3/_2$ ergeben sich jetzt die in Fig. 2 links eingezeichneten sechs Übergänge, drei zu ${}^2\Sigma_{-1/2} \to {}^2\Pi_{-1/2}$ gehörig und drei zu ${}^2\Sigma_{+1/2} \to {}^2\Pi_{-1/2}$. Da ebenso für alle Endzustände $\mathfrak{J} > {}^3/_2$ sechs Übergänge möglich sind, erhalten wir für ${}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{-1/2}$ sechs Zweige.

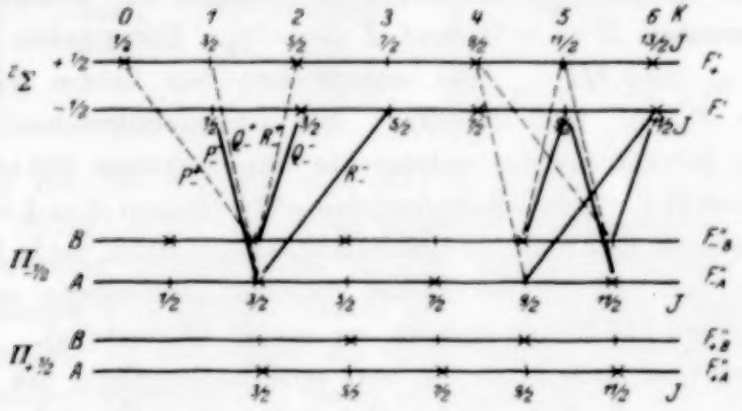


Fig. 2.

die wir mit R^-_-; R^+_-; Q^-_-; Q^+_-; P^-_-; P^+_- bezeichnen**. Würden wir hinter die Zeichen $\pm$ jeweils ${}^1/_2$ setzen, so hätten wir damit direkt die Spin-Quantenzahlen angegeben. Da aber über den Betrag ${}^1/_2$ kein Zweifel möglich ist, genügt die angewandte, gekürzte Schreibweise. Die Übergänge von ${}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{+1/2}$ sind in Fig. 2 nicht angegeben. Es ergeben sich ebenso sechs Zweige, drei zu ${}^2\Sigma_{+1/2} \to {}^2\Pi_{+1/2}$ gehörig, und zwar R^+_+; Q^+_+ und P^+_+, und drei zu ${}^2\Sigma_{-1/2} \to {}^2\Pi_{+1/2}$, nämlich R^-_+; Q^-_+; P^-_+. Was die Kombinationsbeziehungen II betrifft, so überzeugt man sich leicht, daß es gerade die bei einer ${}^2\Sigma \to {}^2\Pi$-Kombination gültigen sind. Für ${}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{-1/2}$ und $\mathfrak{J} = {}^9/_2$ sind die ersten vier (II, 1 bis 4) im rechten Teil der Fig. 2 eingezeichnet.

---

* R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1928.

** Der obere Index bezieht sich auf den oberen, der untere auf den unteren Term.

D. Deutung der Banden.

Nach dem in den beiden vorigen Abschnitten Gesagten kann kein Zweifel bestehen, daß es sich um eine $^2\Sigma \to {}^2\Pi$-Kombination handelt. Einige Punkte erfordern aber noch gesonderte Diskussion. Daß der untere Term der Π-Term ist, werden wir weiter unten noch diskutieren.

Wir wollen noch zeigen, daß die mit $\Sigma_{-1/2}$ bezeichneten Terme wirklich zu $\mathfrak{S} = -1/2$, die mit $\Sigma_{+1/2}$ bezeichneten zu $\mathfrak{S} = +1/2$ gehören, und nicht etwa umgekehrt. Dies gelingt folgendermaßen: Zuerst wird die Numerierung der Zweige so festgelegt, daß der (untere) Π-Term sich in roher Näherung durch

$$F''(\mathfrak{J}) = B_\Pi (\mathfrak{J} + 1/2)^2 - B_\Pi \Omega^2 \qquad \text{IV}$$

darstellt, wo $\Omega = \Lambda + \Sigma$ ist. Die Zweignumerierung liefert gleichzeitig die $\mathfrak{J}$-Numerierung für den (oberen) Σ-Term. Der Σ-Term wird aber durch

$$F'(\mathfrak{J}) = B_\Sigma (\mathfrak{J} - \mathfrak{S} + 1/2)^2 = B_\Sigma (K + 1/2)^2 \qquad \text{V}$$

dargestellt. [In der hier benutzten rohen Näherung kann das Glied $C\mathfrak{S}(\mathfrak{J} - \mathfrak{S} + 1/2)$ der Gleichung III vernachlässigt werden.] Die Rotationstermgrößen des Σ-Terms liefern direkt seine K-Numerierung. $\mathfrak{S}$ ergibt sich dann einfach als $\mathfrak{S} = \mathfrak{J} - K$.

Um zweitens zu untersuchen, welche der beiden Komponenten einer Bande (Fig. 1) dem Übergang $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{+1/2}$ und welche $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{-1/2}$ entspricht, betrachten wir den Kombinationsdefekt D. Er ist

$$D_1 = [F''_{+B}(\mathfrak{J}+1) - F''_{+A}(\mathfrak{J})] - [F''_{+A}(\mathfrak{J}+1) - F''_{+B}(\mathfrak{J})],$$
$$D_2 = [F''_{-A}(\mathfrak{J}+1) - F''_{-B}(\mathfrak{J})] - [F''_{-B}(\mathfrak{J}+1) - F''_{-A}(\mathfrak{J})].$$

Der Kombinationsdefekt wird um so größer, je größer die Entkopplung ist. Für einen $^2\Pi$-Term ist die Entkopplung stärker bei der Komponente mit kleinerem $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Es ist also der Term mit größerem Kombinationsdefekt $^2\Pi_{-1/2}$, der mit kleinerem $^2\Pi_{+1/2}$. Für die untersuchten Banden finden wir nun die Werte von D_1 und D_2 in Tabelle 10 und 11 als Differenzen der zweiten und dritten bzw. vierten und fünften Spalte. Die der vierten und fünften sind wesentlich größer als die der zweiten und dritten. Letztere gehören also der Kombination $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{+1/2}$, erstere dagegen $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{-1/2}$ an. Nach dieser Deutung liegt dann aber die Komponente $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{-1/2}$ bei längeren Wellen als $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{+1/2}$. *Dies ist nur möglich, wenn $\Pi_{-1/2}$ energetisch höher liegt als $\Pi_{+1/2}$, d. h. wenn der $^2\Pi$-Term verkehrt ist.*

Eine weitere Stütze für die Deutung ist auch das Ausfallen der Anfangslinien der Zweige. Durch das Fehlen des Zustandes $\mathfrak{J} = 1/2$ für $^2\Pi_{+1/2}$

müssen in der Kombination $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+\,1/2}$ die ersten Linien aller Zweige ausfallen. Ebenso fehlen in der Kombination $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-\,1/2}$ die ersten Linien der Zweige $P^-_-(\mathfrak{J})$ und $P^+_-(\mathfrak{J})$. Der experimentelle Befund entspricht genau diesen Forderungen.

E. Intensitätsverhältnisse.

Bei der Untersuchung des Spektrums fällt die verschiedene Intensität der Zweige auf. Es soll jetzt gezeigt werden, daß auch die beobachteten Intensitätsverhältnisse aus der Deutung der Terme erklärbar sind. Im Kopplungsfalle *b* stellt sich der Spin zur Rotationsachse ein mit einer Komponente $\mathfrak{S} = \pm 1/2$. Für den Σ-Term ist stets dieser Fall erfüllt. Für den Π-Term erst, wenn die oben erwähnte Spinentkopplung durch die Rotation vollendet ist. Wenn keine Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls vorhanden wäre, so würden Spin und Bahndrehimpuls l nicht gleichzeitig ihre Quantenzahlen ändern. Es werden also nur die Zweige mit $\mathfrak{S} = +1/2$ nach $\mathfrak{S} = +1/2$ und $\mathfrak{S} = -1/2$ nach $\mathfrak{S} = -1/2$ auftreten. In dem Maße, als eine Wechselwirkung zwischen Spin und l auftritt (das Maß dafür ist die Multiplettaufspaltung), werden Übergänge $\mathfrak{S} = +1/2$ nach $\mathfrak{S} = -1/2$ bzw. $\mathfrak{S} = -1/2$ nach $\mathfrak{S} = +1/2$ ermöglicht. Bei, wie hier, mäßiger Multiplettaufspaltung sind diese Zweige schwächer. Bei dem Σ-Term haben wir in den vorigen Abschnitten $\mathfrak{S}$ bereits bestimmt. Die Π-Terme haben wir durch die Quantenzahlen $\Sigma = \pm 1/2$ gekennzeichnet. Nach Hund und Kemble* sind den Werten $\Sigma = +1/2$ bzw. $\Sigma = -1/2$ des Hundschen

Tabelle 12.

$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{+\,1/2}$	R^-_+	R^+_+	Q^-_+	Q^+_+	P^-_+	P^+_+
$\nu = 28416$	1	2	2	4	2	3
$\nu = 29944$	1	3	4	5	3	4
$\nu = 31395$	0	1	1	3	1	2
$\nu = 25847$	1	2	2	3—4	1	3

Tabelle 13.

$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{-\,1/2}$	R^-_-	R^+_-	Q^-_-	Q^+_-	P^-_-	P^+_-
$\nu = 27773$	2	1	3	3	3	1
$\nu = 29300$	3	2	5	5	5	2
$\nu = 30751$	1	0	2	2	2	1
$\nu = 25205$	1	2	4	3	3	0

* F. Hund, ZS f. Phys. **42**, 93, 1927; E. C. Kemble, Phys. Rev. **30** 387, 1927.

Falles a die Werte $\mathfrak{S} = +{}^1/_2$ bzw. $\mathfrak{S} = -{}^1/_2$ des Hundschen Falles b zugeordnet, wenn der Π-Term ein verkehrter ist. *Daraus ergibt sich, daß die Zweige* R_+^+; Q_+^+; P_+^+ *bzw.* R_-^-; Q_-^-; P_-^- *stärker als die Zweige* R_+^-; Q_+^-; P_+^- *bzw.* R_-^+; Q_-^+; P_-^+ *sein sollten. Dies finden wir bestätigt in den Tabellen 12 und 13*, in denen die Zahlenwerte die Intensitäten der Zweige angeben. Daß der Intensitätsunterschied nicht so groß ist, liegt an der noch großen Annäherung an den Kopplungsfall a.

F. Nullinienschema; Molekülkonstanten; Träger des Spektrums.

In Abschnitt B wurde aus der Gleichheit der Kombinationsdifferenzen geschlossen, daß die Banden $\nu = (27773; 28414)$, $\nu = (29300; 29944)$ und $\nu = (30751; 31395)$ denselben Endzustand, dagegen verschiedene Anfangszustände haben, und daß die Bande $\nu = (27773; 28414)$ mit $\nu = (25205; 25847)$ den oberen Zustand gemeinsam hat, dagegen einen von allen übrigen Banden verschiedenen Endzustand besitzt. Es folgt hieraus die Einordnung in ein Nullinienschema, wie es die Tabellen 14 und 15 zeigen. Es ist hier als Nullinie der Bande die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand angegeben für die Rotationsenergie $F = 0$ in beiden Zuständen. Für den $^2\Sigma$-Term ist nach Gleichung III

$$F'(\mathfrak{J}) = B_\Sigma (\mathfrak{J} - \mathfrak{S} + {}^1/_2)^2 = B_\Sigma (K + {}^1/_2)^2.$$

Das Glied $C\mathfrak{S}(\mathfrak{J} - \mathfrak{S} + {}^1/_2)$ kann wegen seiner Kleinheit vernachlässigt werden. Für den $^2\Pi$-Term gilt Gleichung IV.

$$F''(\mathfrak{J}) = B_\Pi (\mathfrak{J} + {}^1/_2)^2 - B_\Pi \Omega^2 = B_\Pi (\mathfrak{J} + {}^1/_2)^2 - B_\Pi (\Lambda + \Sigma)^2.$$

Zur Berechnung der Nullinien wurde für die Banden $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{-\,1/2}$ die Linie $Q_-^+({}^1/_2)$, für die Banden $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{+\,1/2}$ die Linie $P_+^+({}^3/_2)$ benutzt.

Tabelle 14. $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{+\,1/2}$.

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5
0	**28416**	**29944**	**31395**	32856	34205	35493
1	**25847**					
2	23353					

Tabelle 15. $^2\Sigma \to {}^2\Pi_{-\,1/2}$.

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5
0	**27773**	**29300**	**30751**	32198	33547	34835
1	**25205**					
2	22660					

Es muß dann nach obigen beiden Formeln von der Frequenz dieser Linien als Korrektion des Σ-Terms $B_\Sigma/4$ subtrahiert und als Korrektion des Π-Terms $^3/_4 B_{\Pi_{-\,1/2}}$ bzw. $^7/_4 B_{\Pi_{+\,1/2}}$ hinzuaddiert werden. Hierbei sind die Konstanten B_Σ, $B_{\Pi_{-\,1/2}}$ und $B_{\Pi_{+\,1/2}}$ aus den einzelnen Banden, wie bekannt, zu entnehmen.

Die fettgedruckten Angaben sind die Nullinien der analysierten Banden. Von den übrigen festgestellten Banden seien hier die Werte für die Bandkanten nach Brice und Jenkins* angegeben. Die Bande $\nu = (23353 : 22660)$ geben Brice und Jenkins nicht an. Sie konnte auch nur sehr ungenau gemessen werden. Eine Bande $\nu = (26855 : 26197)$, die Brice und Jenkins als $(-1 \to 0)$-Übergang bezeichnen, konnte nicht festgestellt werden. Die $(3 \to 1)$-Bande, die auch noch von Brice und Jenkins genannt wird, sowie die übrigen Banden dieser Zeile sind sehr schwach. Ihre Kanten wurden innerhalb der starken anderen Banden nicht erkannt. Der Dublettabstand beträgt $644\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die Schwingungsquanten des Σ-Terms sind $(0 \leftrightarrow 1) = 1527\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $(1 \leftrightarrow 2) = 1451\,\mathrm{cm}^{-1}$; für den Π-Term ist $(0 \leftrightarrow 1) = 2568\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Da die Konstante B, die das Trägheitsmoment des Moleküls enthält, von Interesse ist, sind in Tabelle 16 die unmittelbar aus den Banden entnommenen Werte $4B$ für die verschiedenen Zustände angegeben. Sie haben eine Genauigkeit von etwa 1%. Die Zahl rechts oben am Termsymbol gibt den Schwingungszustand an.

Tabelle 16.

	$\Pi^0_{-\,1/2}$	$\Pi^0_{+\,1/2}$	$\Pi^1_{-\,1/2}$	$\Pi^1_{+\,1/2}$	Σ^0	Σ^1	Σ^2
$4B =$	39,7	38,5	38,4	37,3	29	28	27

Nach der bekannten Formel $B = \dfrac{h}{8\pi^2 c J}$ erhält man dann für das Trägheitsmoment J bzw. den Kernabstand r im angeregten Term Σ^0 und im Π^0-Term, der der Grundterm des Moleküls ist, die Werte:

$$J_{\Sigma^0} = 3{,}80 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}; \qquad r_\Sigma = 1{,}54 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$$
$$J_{\Pi_{-\,1/2}} = 2{,}78 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}; \qquad r_{\Pi_{-\,1/2}} = 1{,}32 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$$
$$J_{\Pi_{+\,1/2}} = 2{,}87 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}; \qquad r_{\Pi_{+\,1/2}} = 1{,}34 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}.$$

Die Werte zeigen, daß das Trägheitsmoment des Π-Terms kleiner ist als das des Σ-Terms. Da die Banden nach Rot abschattiert sind, muß der

* l. c.

Endterm das kleinere Trägheitsmoment haben. Die Größe von J_{II} gibt also *einen weiteren Beweis, daß der II-Term der tiefere Term ist.*

Schon Brice und Jenkins vermuteten in dem Spektrum ein Dublettsystem. Diese Vermutung hat die Analyse bestätigt. Das Spektrum ist dann aber nicht von HCl mit gerader Elektronenzahl zu erwarten, *es muß vielmehr* HCl^+ *zugeschrieben werden.* Vergleicht man die Werte von J_{II} und den Wert $\nu = 2568\,\mathrm{cm}^{-1}$ des Schwingungsquants mit den aus dem Ultraroten bekannten HCl-Daten*, $J_{HCl} = 2{,}594 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$, $r_{HCl} = 1{,}265 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$ und $\nu_{HCl} = 2925{,}1\,\mathrm{cm}^{-1}$, so läßt sich auch keinerlei Übereinstimmung feststellen.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut des Herrn Prof. Dr. Chr. Füchtbauer ausgeführt. Ich fühle mich Herrn Prof. Füchtbauer für die Überlassung der Institutsapparate und für sein reges Interesse, das eine schnelle Durchführung der Arbeit ermöglichte, zu großem Dank verpflichtet. Herrn Privatdozent Dr. W. Weizel möchte ich für seine freundliche Bereitwilligkeit, mit der er auf alle Fragen und Schwierigkeiten der Arbeit einging und seine reichen bandenspektroskopischen Erfahrungen zur Verfügung stellte, noch ganz besonders danken.

* A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289. 1920.

Über die Brechungsindizes einiger Schwermetallhalogenide im Sichtbaren und die Berechnung von Interpolationsformeln für den Dispersionsverlauf.

Von **H. Schröter** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1930.)

Die Arbeit enthält außer dem in der Zusammenfassung Genannten eine Erörterung der Bedingungen, die bei der praktischen Anwendung von Dispersionsformeln erfüllt sein müssen, um physikalische Schlüsse aus ihnen zuzulassen.

§ 1. Aufgabe. Die Arbeit behandelt zwei für die optische und lichtelektrische Untersuchung einfacher Kristalle wichtige Teilfragen: In § 3 bis 5 wird die Dispersion der Kristalle von AgCl, AgBr, TlCl und TlBr nach der Prismenmethode im sichtbaren Spektralgebiet gemessen. Dabei waren die Prismen in einer Größe herzustellen, die späterhin auch im Gebiet des langwelligen Ultrarots eine ausreichende Strahlungsintensität erzielen läßt. In § 7 bis 9 wird ein Rechenverfahren zur Herleitung der für Dispersionsmessungen üblichen Interpolationsformeln angegeben und seine Anwendung an einfachen Beispielen gezeigt.

§ 2. Die Herstellung der Kristalle gelang erst nach mancherlei vergeblichen Vorversuchen. Es wurde das von Kyropoulos im hiesigen Institut ausgearbeitete Verfahren benutzt*. Die Salze wurden in einem elektrischen Ofen geschmolzen. Die Temperatur der Schmelze wurde zur Beseitigung von Kristallflitterchen auf der Oberfläche eine halbe Stunde auf 700° gehalten. Erst danach wurde die Temperatur bis auf etwa 30° über den Schmelzpunkt erniedrigt (Schmelzpunkte AgCl 455°, AgBr 426°, TlCl 427°, TlBr 457°) und mit der Züchtung der Kristalle begonnen. Der sich am Kühlrohr bildende Kristallansatz war, ebenso wie die Schmelze, stark gefärbt und bestand aus zahllosen Einzelkristallen. Das erschwerte die Herstellung einheitlicher Kristalle sehr. Die Zahl der Kristallisationskeime ist bei den Thalliumsalzen noch bedeutend größer als bei den Silberhalogeniden. Einkristalle für ein ganzes Prisma gelangen mir nur aus AgCl und AgBr. Bei TlCl und TlBr mußte ich mich mit Kristallblöcken aus

* S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.

drei bis vier Einkristallen begnügen. Die Jodide ließen sich nicht als große Kristalle züchten, sie scheiden sich mikrokristallin und völlig undurchsichtig aus, außerdem tritt eine Zersetzung des Schmelzflusses ein. Die Kristalle der Schwermetallhalogenide wachsen viel langsamer als die der Alkalihalogenide. Die Temperatur mußte peinlich genau auf 1 bis 2° über dem Schmelzpunkt gehalten werden. Eine Kristallisation der ganzen Oberfläche der Schmelze war nur bei großer Aufmerksamkeit zu verhindern. Ihre ersten Anzeichen wurden jedesmal mechanisch oder durch Temperaturerhöhung beseitigt. Die Schwermetallhalogenide konnten nur in Form flacher Kugelkalotten und nicht wie die Alkalihalogenide in Gestalt größerer, etwa würfelförmiger Stücke gewonnen werden, wahrscheinlich eine Folge

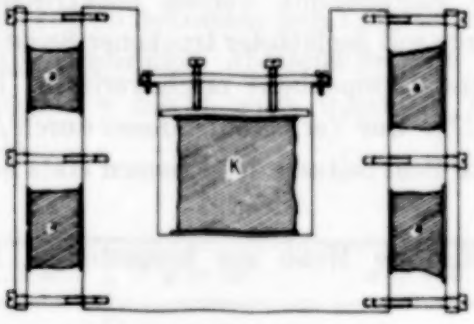


Fig. 1. K = eingespanntes Kristallprisma, a = eingespannte beliebige Kristalle zur Vergrößerung der Schleiffläche.

ungünstiger Wärmeleitung. Die Kristalle sind weich und plastisch, die der Chloride bei Zimmertemperatur durchsichtig und farblos, die der Bromide hingegen bereits gefärbt (AgBr grünlich, TlBr dunkelgrün).

§ 3. Herstellung der Prismen. Die aus dem Schmelzfluß gewonnenen Kristallblöcke wurden zwecks schonender Behandlung nicht mit der Säge geschnitten, sondern auf der Drehbank zu Prismen abgedreht. Die Rohprismen wurden auf einer planen Glasplatte mit feinem Schmirgel und Wasser geschliffen. Zur Beschleunigung des Verfahrens wurde ein Lösungsmittel für die Silber- und Thalliumhalogenide zugesetzt, nämlich Natriumthiosulfat. Es folgte ein Feinschliff mit Bimssteinpulver und Öl auf ausgespannter Seide. Für exakte Messungen müssen die Prismenflächen sehr eben sein. Doch konnte ich Durchwölbungen der ganzen Prismenfläche mit einer Maximalabweichung von 1 bis 2 μ gegen die Ebene nicht verhindern. Eine solche Wölbung veränderte den brechenden Winkel um etwa 20 Sekunden. Diese Genauigkeit wurde erst nach langdauernden

Vorversuchen erreicht, und zwar durch Benutzung einer Hilfsvorrichtung gemäß Fig. 1, sowohl beim Schliff wie beim Polieren.

Die Politur wurde durch die geringe Härte des Materials erschwert, insbesondere störte in den aus einigen Einkristallen zusammengesetzten Thalliumhalogenidklötzen das Vorkommen verschieden harter Stellen. Nach langem Probieren bewährte sich am besten das folgende Verfahren: Die auf einer planen Platte aufgespannte Polierseide wurde mit einem Hilfskristall geglättet und hergerichtet. Als Poliermittel diente dabei eine sehr verdünnte Aufschwemmung von Diamantine in einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Natriumthiosulfat. Das Lösungsmittel bewirkte eine Einbettung der Diamantine in einer weichen Schicht des Kristallmaterials. Für die Feinpolitur der Prismen mußte die Polierschmiere fast bis zur Trockenheit eingedampft werden (elektrische Heizgitter). Der letzte Hochglanz wurde mit geglätteter trockener Seide erzielt. Die Prismen werden im Tages- und Lampenlicht rasch verfärbt (Fremdfärbung erster Art oder latentes Bild*). Zur Vermeidung dieser durch Absorption störenden Verfärbung wurde die Bearbeitung der Prismen stets bei stark gedämpftem Licht ausgeführt.

In Tabelle 1 sind die Maße der hergestellten Prismen angegeben.

Tabelle 1.

	Ag Cl	Ag Br	Tl Cl	Tl Br
Fläche	3 · 3 cm	4 · 3,5 cm	3 · 3,5 cm	4 · 4 cm
Der brechende Winkel rund	24°	26°	25°	11°

§ 4. Zur Messung wurde die Methode der Minimalablenkung und die einfache Beziehung

$$n = \frac{\sin\frac{\vartheta+\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}$$

benutzt. Das Fuesssche Spektrometer ließ noch eine Winkelsekunde ablesen, als Lichtquelle diente ein Quecksilber- und ein Neonlichtbogen. Die Neonlampe verdanke ich Herrn Prof. M. Pirani, Berlin. Die Justierung des Apparats wurde durch eine Probemessung an einem Steinsalzprisma geprüft. Der Winkel der Minimalablenkung ϑ ließ sich stets mit einer

* R. Hilsch und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930.

Unsicherheit unter 10 Sekunden (Linienschärfe) ermitteln. Die Tabelle 2 zeigt den Einfluß eines Fehlers von 10 Sekunden auf den Brechungsindex bei den beiden von mir benutzten brechenden Winkeln von rund 11 bzw. 25°.

Tabelle 2.

n	$\varphi = 25°$	$\varphi = 11°$
2,5	0,000 1	0,0003
2,0	0,000 06	0,0002

Der brechende Winkel φ der Prismen konnte wegen mangelnder Planheit der Prismenfläche bei voller Linsenöffnung nur auf 20 Sekunden genau gemessen werden. Durch Ausblenden einer Fläche von nur 0,75 cm² konnte dieser Fehler auf 15 Sekunden herabgesetzt werden. Der Einfluß eines Gesamtfehlers einschließlich Ablesefehler von 20 bis 25 Sekunden auf den Brechungsindex n bleibt nach folgender Zusammenstellung in der vierten Dezimale.

Tabelle 3.

n	$\varphi = 25°$	$\varphi = 11°$
2,5	0,0003	0,0009
2,0	0,0002	0,0006

Der hiernach zu erwartende Maximalfehler einer Einzelmessung war:

Tabelle 4.

n	$\varphi = 25°$	$\varphi = 11°$
2,5	0,0004	0,0012
2,0	0,0003	0,0008

Eine größere Genauigkeit war auch wegen der Unschärfe der Linien nicht erreichbar.

§ 5. Die gemessenen Brechungsindizes. Im folgenden gebe ich die Messungen für Ag Br in Tabellenform (Tabelle 5). Die Abweichung zwischen zwei verschiedenen Polituren fallen in die zu erwartende Größenordnung. Für die übrigen Kristalle gebe ich der Platzersparnis halber die Ergebnisse nur in Gestalt von Interpolationsformeln mit Angabe ihres Gültigkeitsbereiches (Tabelle 6).

Tabelle 5. Ag Br.

Wellenlänge in μ	n_1 Politur I $\varphi = 16^0\,27' \pm 10''$	n_2 Politur II $\varphi = 16^0\,27'\,55'' \pm 10$	n beobachtet (Mittelwerte)	n berechnet	Differenz $n_{beob.} - n_{ber.}$	Gewicht p der Fehler
0,495 76	2,3132	2,3128	2,3130	2,3130	± 0,0000	1,052
0,500 52	2,3089	2,3089	2,3089	2,3090	− 0,0001	1,051
0,514 49	2,2982	2,2982	2,2982	2,2980	+ 0,0002	1,048
0,523 40	2,2921	zu lichtschwach	2,2921	2,2918	+ 0,0003	1,021
0,534 93	2,2843	zu lichtschwach	2,2843	2,2843	± 0,0000	1,011
0,540 66	2,2806	2,2802	2,2805	2,2809	− 0,0004	1,011
0,546 07	2,2774	2,2778	2,2776	2,2777	− 0,0001	1,008
0,576 96	2,2624	2,2624	2,2624	2,2624	± 0,0000	0,987
0,579 07	2,2615	2,2616	2,2616	2,2616	± 0,0000	0,986
0,585 25	2,2591	2,2587	2,2589	2,2589	± 0,0000	0,982
0,588 19	2,2580	2,2575	2,2578	2,2577	+ 0,0001	0,981
0,594 48	2,2552	2,2551	2,2552	2,2552	± 0,0000	0,978
0,597 46	2,2540	2,2540	2,2540	2,2541	− 0,0001	0,976
0,603 00	2,2519	2,2518	2,2519	2,2520	− 0,0001	0,974
0,607 43	2,2506	2,2502	2,2504	2,2504	± 0,0000	0,973
0,609 62	2,2499	2,2493	2,2496	2,2497	− 0,0001	0,970
0,614 31	2,2480	2,2480	2,2480	2,2480	± 0,0000	0,967
0,621 73	2,2453	2,2462	2,2456	2,2456	± 0,0000	0,966
0,626 65	2,2441	2,2448	2,2443	2,2440	+ 0,0003	0,962
0,633 44	2,2416	2,2420	2,2418	2,2420	− 0,0002	0,960
0,640 23	2,2400	2,2390	2,2398	2,2400	− 0,0002	0,959
0,659 89	2,2348	2,2350	2,2349	2,2347	+ 0,0002	0,952
0,667 83	2,2327	2,2327	2,2327	2,2327	± 0,0000	0,949
0,671 04	2,2318	zu lichtschwach	2,2318	2,2319	− 0,0001	0,947

Die durchschnittlichen Differenzen zwischen zwei verschiedenen Polituren betrugen bei AgCl = 3; bei AgBr = 2,7; bei TlCl = 3; bei TlBr = 3,4 Einheiten der vierten Dezimale. Die durchschnittlichen Abweichungen zwischen den aus der Interpolation folgenden Werten und

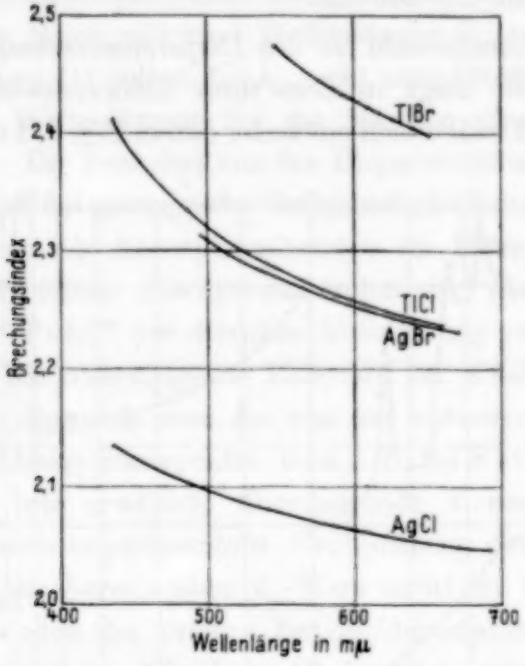


Fig. 2. Dispersionskurven von Tl Br, Ag Br, Tl Cl, Ag Cl.

den Messungen betrugen in gleicher Reihenfolge 3,2; 1; 5,3 und 4 Einheiten der vierten Dezimale. Endlich gibt die Fig. 2 eine graphische Übersicht über die vier Dispersionskurven.

Tabelle 6.

AgCl:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = -0{,}152\,990 + \frac{0{,}648\,927\,\lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}012\,517} + 0{,}003\,606\,\lambda^2 \qquad \lambda \text{ in } \mu,$$

gültig von 435 bis 692 mμ.

TlCl:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = +0{,}478\,56 + \frac{0{,}078\,58\,\lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}082\,77} - 0{,}008\,81\,\lambda^2 \qquad \lambda \text{ in } \mu,$$

gültig von 435 bis 660 mμ.

AgBr:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 0{,}452\,505 + \frac{0{,}099\,39\,\lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}070\,537} - 0{,}000\,150\,\lambda^2 \qquad \lambda \text{ in } \mu,$$

gültig von 495 bis 670 mμ.

TlBr:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 0{,}484\,84 + \frac{0{,}102\,79\,\lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}090\,000} - 0{,}004\,7896\,\lambda^2 \qquad \lambda \text{ in } \mu,$$

gültig von 540 bis 650 mμ.

Die Messungen an AgCl und AgBr sind praktisch bis zur Grenze der Prismenundurchlässigkeit durchgeführt. (Man vergleiche die kürzlich von Hilsch und Pohl* veröffentlichten Absorptionskurven.) TlCl hätte mit fluoreszierendem Okular bis 400 mμ gemessen werden können, TlBr bei einwandfreier Politur bis 440 mμ.

§ 6. Interpolationsformeln für den Dispersionsverlauf. Die Dispersionskurve aller Kristalle zeigt in dem ihrer ultravioletten Eigenabsorption vorangehenden Spektralbereich entweder den in Fig. 3, I oder II schematisch

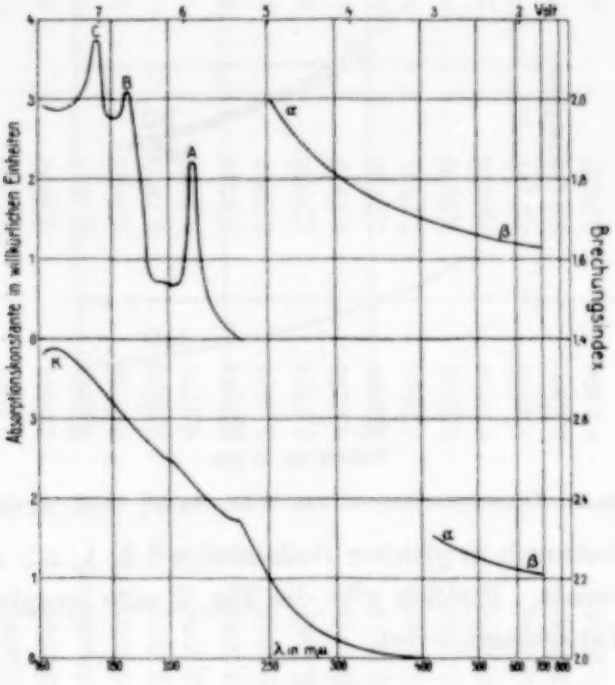


Fig. 3.
Absorptionsspektrum (links) und Brechungsindex (rechts) für zwei verschiedene Gitterbindungen (halbschematisch).

skizzierten Verlauf. Beide Skizzen sollen Grenzfälle veranschaulichen: Im Falle I soll der Kristall eine Reihe gut getrennter, scharfer Absorptionsstreifen A, B, C haben. Im Fall II hingegen soll das Absorptionsspektrum des Kristalls aus einer breiten, bis weit ins Schumanngebiet hereinreichenden Bande K ohne nennenswerte Struktur bestehen.

In beiden Fällen kann man die im Durchlässigkeitsbereich gemessenen Dispersionskurven $\alpha\beta$ im Sinne der auf Ketteler zurückgehenden Dispersionstheorien durch eine Interpolationsformel der Form

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \sum_{\mu=1}^{z} \frac{m_\mu \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_\mu^2} \qquad (m_\mu = \text{Konstante}) \qquad (1)$$

* R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930, Fig. 5 und 6.

darstellen. Dabei bedeuten λ_μ irgendwelche im Gebiet des Absorptionsspektrums gelegene Wellenlängen.

Je nach der erzielten Meßgenauigkeit braucht man zur Wiedergabe der Dispersionskurven $\alpha\beta$ eine größere oder kleinere Zahl der Konstanten m_μ und λ_μ. Bei einem mittleren Fehler einer Einheit in der vierten Dezimale kommt man in der Regel mit zwei Wellenlängen λ_μ aus. Nach der Herleitung der Gleichung (1) sollen die λ_μ nicht nur Interpolationskonstanten sein, sondern die Wellenlängen für die Maxima einzelner Absorptionsbanden darstellen. Die zunächst aus der Dispersionskurve $\alpha\beta$ berechneten λ_μ-Werte sollten also bei genügender Meßgenauigkeit der zugrunde gelegten Dispersionskurve $\alpha\beta$ als Absorptionsbanden im Ultraviolett aufzufinden sein. Diese ultravioletten Absorptionsbanden sind aber erst seit kurzem durch Hilsch und Pohl* der direkten Ausmessung zugänglich geworden. Doch hat sich für die überwiegende Mehrzahl der Kristalle das Schema II ergeben. Typische Beispiele sind die von mir untersuchten Schwermetallhalogenide, deren Absorptionsspektra man z. B. bei Fesefeldt und Gyulai findet**. Diese, wie erwähnt, überwiegende Mehrzahl aller Kristalle scheidet also für eine experimentelle Nachprüfung der Gleichung (1) aus. Denn sie lassen den berechneten λ_μ-Wert nicht in Gestalt hinreichend erkennbarer Teilbanden der breiten Bande identifizieren.

Zur Nachprüfung der Gleichung (1) kommen nur die wenigen, dem Fall I entsprechenden Kristalle in Frage. Es sind das nach Hilsch und Pohl und Fesefeldt*** fast ausschließlich die einfachen Ionengitter der Alkalihalogenidkristalle. Bei diesen führt unzweifelhaft die Gleichung (1) praktisch unabhängig von der Zahl z auf die Wellenlänge der ersten Absorptionsbande: kann man sie in diesem Falle doch praktisch schon graphisch aus der Tangente zur Dispersionskurve konstruieren. Eine Frage bleibt nur, ob auch die kürzeren Wellenlängen λ_B, λ_C, ...

1. *eindeutig* aus der Dispersionskurve in ihrem heutigen Genauigkeitsgrad folgen;

2. mit den experimentell beobachteten Absorptionsstreifen in Übereinstimmung stehen.

Zur Entscheidung dieser Frage sind noch zwei Vorarbeiten zu leisten:

1. eine *experimentelle*: man muß entweder für NaCl und KCl, die Substanzen mit dem bestbekannten Dispersionsverlauf, auch die kurz-

* R. Hilsch u. R. W. Pohl, l. c.

** H. Fesefeldt u. Z. Gyulai, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. 1929, S. 226.

*** R. Hilsch u. R.W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930; H. Fesefeldt, ebenda **64**, 623, 1930.

welligeren, bisher noch nicht bekannten Absorptionsstreifen BC durch direkte Absorptionsmessung ermitteln. Oder man muß für KBr bzw. KJ, die Kristalle mit den bestbekannten Energiestufen ABC, Präzisionsmessungen des Dispersionsverlaufs ausführen.

2. eine *rechnerische*: es ist ein Verfahren zu entwickeln, mit dem man die Interpolationsformeln nach Gleichung (1) aufstellt und gleichzeitig ermittelt, wie weit die Konstanten λ_B, λ_C, ... *eindeutig* aus der Dispersionskurve und ihren mittleren Fehlern hervorgehen. Denn man hat für die Präzisions-Dispersionsmessungen an NaCl und KCl schon mehrfach die Wellenlänge λ_A, λ_B, λ_C, ... berechnet. Aber die verschiedenen Autoren gelangen zu verschiedenen Ergebnissen. Das zeigt die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 7. NaCl.

Autoren	λ_A	λ_B	λ_C
Martens*	0,156 320 μ	0,110 72 μ	—
Paschen**	0,159 61	0,121 86	—
Herzfeld und Wolf***	0,154 08	0,093 50	0,022 0 μ
	0,154 34	0,093 59	0,034 19

KCl.

Autoren	λ_A	λ_B	λ_C
Martens*	0,160 73 μ	0,115 265 μ	—
Paschen**	0,159 86	0,109 13	—
Herzfeld und Wolf***	0,157 58	0,098 06	0,032 34 μ
	0,158 03	0,097 50	0,051 46

Nur für λ_A erhalten die Autoren sehr ähnliche Werte, in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der graphischen Extrapolation der Dispersionskurven. Die zweite Vorarbeit, die Aufstellung eines möglichst bequemen Rechenverfahrens, ist die Aufgabe des nun folgenden zweiten Teiles dieser Arbeit.

§ 7. Berechnung von genäherten Eigenfrequenzen. Das im folgenden zu entwickelnde Verfahren besteht aus zwei Teilen, der Berechnung von Eigenfrequenzen aus einer Zahl ausgewählter Meßpunkte und einem darauf aufbauenden Ausgleichsverfahren mit sämtlichen Meßpunkten. Beide Teile sind für beliebig viele Punkte und Eigenfrequenzen verwendbar.

---

* Ann. d. Phys. **6**, 603, 1901.
** Ebenda **26**, 120, 1908.
*** Ebenda **78**, 35, 1925.

Der besseren Übersicht wegen erläutere ich die Methode an dem einfachen Beispiel:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = m_0 + \frac{m_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_r^2} + m_2 \lambda^2. \tag{2}$$

In dieser Form ist eine Eigenfrequenz voll berücksichtigt, während der Einfluß anderer kurzwelliger und langwelliger näherungsweise durch die beiden Glieder m_0, $m_2\lambda^2$ wiedergegeben wird.

Zur Abkürzung setze ich

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = N \tag{3}$$

und schreibe Gleichung (2), angewandt auf vier Meßpunkte, in der Form:

$$N_\varkappa (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2) = m_0 (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2) + m_1 \lambda_\varkappa^2 + m_2 \lambda_\varkappa^2 (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2) \quad (\varkappa = 1, 2, 3, 4). \tag{4}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist ein Polynom zweiten Grades in $\lambda_\varkappa^2$. Unter $\Delta^3 f(x)$ sei der Ausdruck verstanden:

$$\Delta^3 f(x) = \sum_{\nu=1}^{\nu=4} \frac{f(x)}{(x_\nu - x_{\nu+1})(x_\nu - x_{\nu+2})(x_\nu - x_{\nu+3})} \tag{5}$$

bei zyklischer Vertauschung der x_ν im Nenner. x_1, x_2, x_3, x_4 sind in unserem Falle beliebig ausgewählte Werte λ_1^2, λ_2^2, λ_3^2, λ_4^2.

Da die dritte Differenz eines Polynoms zweiten Grades Null ist, erhalten wir die Gleichung

$$\Delta^3 \{N_\varkappa \cdot (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2)\} = \Delta^3 \{N_\varkappa \lambda_\varkappa^2\} - \lambda_r^2 \Delta^3 \{N_\varkappa\} = 0. \tag{6}$$

Aus dieser in λ_r^2 linearen Gleichung läßt sich λ_r aus vier beliebigen Punkten unabhängig von der Bestimmung der Konstanten m_0, m_1, m_2 berechnen. Will man mehr als eine Eigenfrequenz berücksichtigen, so hat man entsprechend höhere Differenzen zu bilden. Zum Schluß ergibt sich dann ein System linearer Gleichungen zur Bestimmung der elementar-symmetrischen Funktionen der λ_r^2. Die Ausrechnung der Eigenfrequenzen erfolgt durch Auflösung der zugehörigen Gleichung höheren Grades (bei n Eigenfrequenzen n-ten Grades)*.

§ 8. Das Ausgleichsverfahren. Das hier darzulegende Ausgleichsverfahren hat den Vorteil, bis auf Auflösung *einer* Gleichung n-ten Grades nur lineare Operationen zu seiner Durchführung zu verlangen. Es ist allerdings nicht ganz streng; denn es wird nicht die Quadratsumme der

* Die Angabe des Verfahrens zur Auflösung der Dispersionsgleichungen mittels Differenzenrechnung verdanke ich Herrn Dr. Hans Lewy. Ich möchte ihm hierfür meinen herzlichen Dank aussprechen.

einfachen Fehler zu einem Minimum gemacht, sondern die Fehler werden noch mit einem Gewicht versehen. Dieses Gewicht hängt von den nach § 7 berechneten vorläufigen Eigenfrequenzen ab und wird erst nach Ausführung der Rechnung bekannt. Es ist bei genügender Übereinstimmung zwischen den vorläufigen und den sich am Ende der Rechnung ergebenden Eigenfrequenzen sehr nahe gleich Eins. Im Falle der Konvergenz ergibt mehrfache Wiederholung der Rechnung als Grenzwert die strenge Ausgleichung. Wenn errechnete Formeln aber überhaupt physikalische Bedeutung haben sollen, darf sich das Ergebnis nicht wesentlich ändern, wenn man die Meßwerte mit willkürlichen, nicht allzu verschiedenen Gewichten versieht. Aus diesem Grunde muß in den meisten Fällen eine einmalige Anwendung des Verfahrens völlig genügen.

Es sei $\xi_\varkappa$ der Fehler von $N_\varkappa$; $\varkappa = 1, \ldots, s$; s Zahl der Beobachtungswerte. Also für unser Beispiel:

$$N_\varkappa + \xi_\varkappa = m_0 + \frac{m_1 \lambda_\varkappa^2}{\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2} + m_2 \lambda_\varkappa^2 \tag{7}$$

oder

$$\xi_\varkappa \cdot (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2) = m_0 (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2) + m_1 \lambda_\varkappa^2 + m_2 \lambda_\varkappa^2 (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2) - N_\varkappa (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2). \tag{8}$$

Setzt man

$$\xi_\varkappa (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2) = E_\varkappa \tag{9}$$

und bildet die dritte Differenz mit den Werten $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2, \lambda_\sigma^2$, $\sigma = 4, \ldots, s$ auf beiden Seiten, so erhält man

$$\underset{1,2,3,\sigma}{\Delta^3} \{E_\varkappa\} = - \underset{1,2,3,\sigma}{\Delta^3} \{N_\varkappa (\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2)\} \tag{10}$$

oder

$$F_\sigma^1 (E_1, E_2, E_3, E_\sigma) = \lambda_r^2 \underset{1,2,3,\sigma}{\Delta^3} \{N_\varkappa\} - \underset{1,2,3,\sigma}{\Delta^3} \{N_\varkappa \cdot \lambda_\varkappa^2\}^*. \tag{11}$$

Nach E_σ aufgelöst ergibt sich

$$E_\sigma = G_\sigma^1 (E_1, E_2, E_3, \lambda_r^2)^*. \tag{12}$$

Der Fehler von $n_\varkappa$ ist nach Gleichung (3):

$$\varepsilon_\varkappa = \frac{(n_\varkappa^2 + 2)^2}{6\, n_\varkappa} \cdot \xi_\varkappa. \tag{13}$$

Statt $\sum_{\varkappa=1}^{s} \varepsilon_\varkappa^2$ zu einem Minimum zu machen, nehme ich

$$\sum_{\varkappa=1}^{s} \left\{ \varepsilon_\varkappa \frac{\lambda_\varkappa^2 - \lambda_r^2}{\lambda_\varkappa^2 - \lambda_{r_\varkappa}^2} \right\}^2 = \text{Minimum}. \tag{14}$$

---

* F^1, G^1 bedeuten Polynome ersten Grades in den angeführten Variablen.

$\frac{\lambda_x^2 - \lambda_r^2}{\lambda_x^2 - \lambda_{r_x}^2}$ ist das noch unbekannte Gewicht. λ_{r_x} ist die nach § 7 aus vier willkürlich gewählten Punkten berechnete Eigenfrequenz. Nach Gleichung (9) und (13) ist

$$\varepsilon_x (\lambda_x^2 - \lambda_r^2) = \frac{(n_x^2 + 2)^2}{6\, n_x} \cdot E_x. \tag{15}$$

Mit (15) und (12) erhält (14) die Form

$$\sum_{x=1}^{3} \left| \frac{(n_x^2 + 2)^2}{6\, n_x} \cdot \frac{E_x}{\lambda_x^2 - \lambda_{r_x}^2} \right|^2 + \sum_{\sigma=4}^{s} \left| \frac{(n_\sigma^2 + 2)^2}{6\, n_\sigma} \cdot \frac{G_\sigma^1 (E_1, E_2, E_3, \lambda_r^2)}{\lambda_x^2 - \lambda_r^2} \right|^2 = \text{Minimum.} \tag{16}$$

Unabhängige Variable sind hierin λ_r^2, m_0, m_1, m_2, nach denen zur Bestimmung des Minimums zu differentiieren ist. Die Summen sind explizit nur Funktionen von λ_r^2, E_1, E_2, E_3, wobei E_1, E_2, E_3 wieder Funktionen von λ_r^2, m_0, m_1, m_2 sind. Also wird

$$\left.\begin{aligned} \frac{df}{d(\lambda_r^2)} &= \frac{\partial f}{\partial (\lambda_r^2)} + \sum_{\nu=1}^{3} \frac{\partial f}{\partial E_\nu} \cdot \frac{\partial E_\nu}{\partial (\lambda_r^2)} = 0, \\ \frac{df}{dm_\varrho} &= \sum_{\nu=1}^{3} \frac{\partial f}{\partial E_\nu} \cdot \frac{\partial E_\nu}{\partial m_\varrho} = 0 \quad (\varrho = 0, 1, 2). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Dies ist für den Fall, daß die Funktionaldeterminante $\left| \frac{\partial E_\nu}{\partial m_\varrho} \right| \neq 0$ ist, was wir annehmen wollen, identisch mit den Gleichungen

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda_r^2} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial E_\nu} = 0 \quad (\nu = 1, 2, 3), \tag{18}$$

woraus sich λ_r^2, E_1, E_2, E_3 ergibt. Zur Bestimmung der Konstanten m_0, m_1, m_2 setze ich diese Werte in die ersten drei Gleichungen (8) ein:

$$E_\nu = m_0 (\lambda_\nu^2 - \lambda_r^2) + m_1 \lambda_\nu^2 + m_2 \lambda_\nu^2 (\lambda_\nu^2 - \lambda_r^2) - N_\nu (\lambda_\nu^2 - \lambda_r^2). \tag{19}$$

Das hier angegebene Ausgleichsverfahren läßt sich leicht auf eine beliebige Zahl von Eigenfrequenzen ausdehnen. Will man das konstante Glied m_0 ausmerzen, so muß man von der Form

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{c_x}{\nu_x^2 - \nu^2} \tag{20}$$

ausgehen, da sich sonst beim Übergang von Gleichung (17) nach (18) Schwierigkeiten ergeben. Bei mehreren Eigenfrequenzen treten an Stelle von λ_r^2 in Gleichung (11), (12) und (16) die elementarsymmetrischen Funktionen der λ_r^2 bzw. ν_x^2 linear auf. An Hand des Gleichungssystems (17) läßt sich leicht verifizieren, daß entsprechend den Gleichungen (18) nach

ihnen zu differentiieren ist. Die Eigenfrequenzen selbst ergeben sich wie am Schluß von § 7 durch Auflösen einer Gleichung n-ten Grades, deren Koeffizienten die elementarsymmetrischen Funktionen sind.

§ 9. Anwendung des Verfahrens zur Berechnung der Interpolationsformeln. Die in § 5 angegebenen Interpolationsformeln sind als Beispiele nach obiger Methode berechnet. Bei meiner Meßgenauigkeit erwies sich die Annahme nur einer Eigenfrequenz ausreichend. Ich habe aus den schon in § 6 erörterten Gründen darauf verzichtet, Formeln zu gewinnen, denen man eine physikalische Bedeutung zuschreiben könnte. Ich hätte sonst erstens prüfen müssen, ob sich bei Vermehrung der Gliederzahl der Dispersionsformel schließlich ein eindeutiges Resultat ergeben hätte; zweitens hätte ich untersuchen müssen, in welchem Spielraum die Konstanten der Formel sich infolge der Meßfehler verschieben können, etwa indem ich die für möglich gehaltenen Meßfehler als Variable bei der Rechnung mitführte. Nach einer mit mehreren Eigenfrequenzen ausgeführten Überschlagsrechnung scheint die Bestimmung der Eigenfrequenzen um so unsicherer zu werden, je mehr man annimmt.

Zusammenfassung. Die vorliegende Arbeit enthält Messungen der Brechungsexponenten an AgCl, AgBr, TlCl, TlBr im sichtbaren Gebiet, die in Interpolationsformeln wiedergegeben sind. Außerdem ist ein allgemeines Ausgleichsverfahren zur Berechnung von Dispersionsformeln aus beliebig vielen Meßpunkten angegeben.

Herrn Dr. Flechig habe ich für die Anleitung dieser Arbeit und seine ständige Unterstützung, Herrn Prof. Pohl für die mir freundlichst gegebene Anregung herzlich zu danken.

Zum Einfluß des Kristallgitters auf das Absorptionsspektrum einer Verbindung.

Von **Hans Fesefeldt** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1930.)

Die Arbeit enthält außer dem in der Zusammenfassung genannten Ergebnis Angaben über die Herstellung trübungsfreier Silberjodidschichten in einer Argonatmosphäre und Messungen über den geringen Einfluß tiefer Temperatur auf das Absorptionsspektrum des Silberjodid.

§ 1. Aufgabe. Die Kristalle einiger einfacher Substanzen, z. B. Silberjodid und Thallojodid, zeigen beim Überschreiten ihres Umwandlungspunktes einen allgemein bekannten, auch technisch ausgenutzten Farbumschlag. Dieser Farbumschlag wird durch ein sprunghaftes Vorrücken des langwelligen Ausläufers des Absorptionsspektrums hervorgerufen. Man weiß jedoch noch nichts über die zugehörige Änderung im Bau des Absorptionsspektrums. Nach Beobachtungen an Alkaliphosphoren und Kupferhalogeniden waren recht erhebliche Änderungen in den Absorptionsbanden zu erwarten*. In der vorliegenden Arbeit werden die Absorptionsspektra von Silberjodid und Thallojodid beiderseits ihrer Umwandlungspunkte ausgemessen und der Wechsel in Lage und Gestalt der Banden ermittelt.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Versuchstechnik glich für Silberjodid im wesentlichen der in einer früheren Arbeit beschriebenen**. Der Umwandlungspunkt des Silberjodid liegt bei etwa 146° C***. Man kann ihn im Hochvakuum ohne nennenswerte Verdampfungsverluste überschreiten (Schmelzpunkt 552°), jedoch tritt dann anfänglich eine Schwierigkeit auf, eine irreversible Trübung der Kristallschicht. Diese Trübung läßt sich aber durch Verwendung einer Argonatmosphäre von etwa 76 cm Druck wenigstens für *dünne* Schichtdicken verhindern. Die so trübungsfrei erreichbare Schichtdicke genügt allerdings noch nicht für genaue Absorptionsmessungen, sondern man muß *zwei* derartige Schichten hintereinander-

---

* H. Lorenz, ZS. f. Phys. **46**, 558, 1928; M. Forró, ebenda **56**, 534, 1929.

** H. Fesefeldt, ebenda **64**, 623, 1930.

*** C. Tubandt u. E. u. F. Lorenz, ZS. f. phys. Chem. **87**, 513, 543, 1914: 144,6° C; W. Kohlrausch, Wiedemanns Ann. **17**, 642, 1882: 145° C; E. Mallard u. Le Chatelier, C. R. **97**, 102, 1883: 146° C; K. Mönkemeyer, ZS. f. Krist. **45**, 609, 1908: 146,7° C; W. Schwarz, Beitr. z. Kenntn. d. umkehrb. Umwandl. polymorpher Körper, Göttingen 1892: 145,4 bis 146,9° C; A. Steger, ZS. f. phys. Chem. **43**, 604, 1903: 146 bis 147° C; Chemikerkalender 1930: 148,8° C.

schalten. Daher war die als Träger der Schicht benutzte Quarzplatte diesmal auf *beiden* Seiten mit der aufgedampften Kristallschicht zu überziehen und die früher beschriebene Anordnung nur unwesentlich zu ergänzen. Es mußte die Stellung des das Salz verdampfenden Ofens geändert und auch auf der Rückseite der Quarzplatte eine magnetisch bewegliche Blende angebracht werden.

Die Thallojodidschicht hingegen ließ sich auch mit dem genannten Kunstgriff oberhalb ihres Umwandlungspunktes* (174,5° C) nicht in brauchbarer Form erhalten und infolgedessen mußte ich zu dem ersten, von Hilsch und Pohl benutzten Verfahren zurückkehren und mir dünne

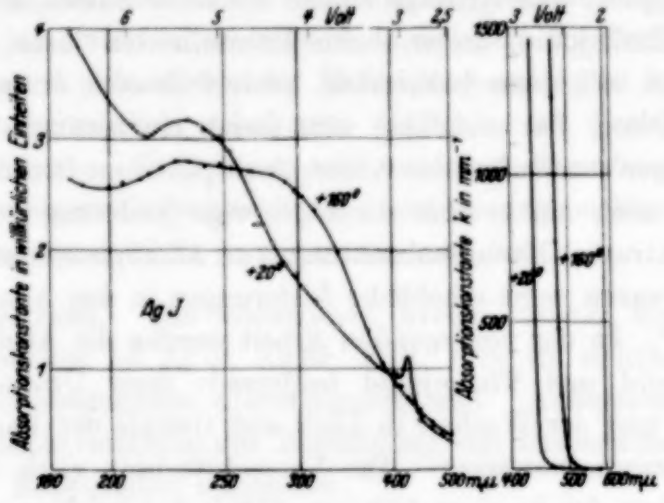


Fig. 1 a. Fig. 1 b.

Absorptionsspektra von AgJ unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes.

Kristallschichten durch Auspressen der Schmelze zwischen Quarzplatten herstellen**.

§ 3. Das Ergebnis der Messungen ist in den Fig. 1 und 2 zusammengestellt. Die linke Hälfte dieser Figuren enthält die Absorptionsspektra im Gebiet der praktisch metallischen Absorption, doch sind die Absorptionskonstanten wiederum nur in relativen Einheiten angegeben. Im Gebiet der längeren Wellen sind die Messungen dort abgebrochen, wo der Einfluß der nicht ausgeschalteten Reflexionsverluste das Spektrum in störender Weise entstellt***. Dafür ist dann dieses Spektralgebiet in den rechten Hälften der Fig. 1 und 2 noch einmal gesondert an rund 100mal dickeren

---

* D. Gernez, C. R. **138**, 1695, 1904: 168° C; K. Mönkemeyer, ZS. f. Krist. **45**, 609, 1908: 174,5° C.

** R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928.

*** Vgl. den Schluß von § 2 in meiner Arbeit ZS. f. Phys. **64**, 623, 1930.

Schichten ausgemessen worden. Die Schichten wurden durch kapillares Einsaugen der Schmelzen zwischen Quarzplatten hergestellt. Ihre Dicke wurde aus Interferenzuntersuchungen im kontinuierlichen Spektrum ermittelt*. Infolgedessen kann für diesen langwelligen Ausläufer des Absorptionsspektrums die Absorptionskonstante in absolutem Maße angegeben werden. Für Silberjodid habe ich überdies die Absorptionskonstante der Wellenlänge 480 mμ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Angaben der verschiedenen Autoren über die Umwandlungstemperatur stimmen nicht genau überein (siehe Fußnote ***, S. 37). Die Zahlen liegen in dem von mir schraffiert

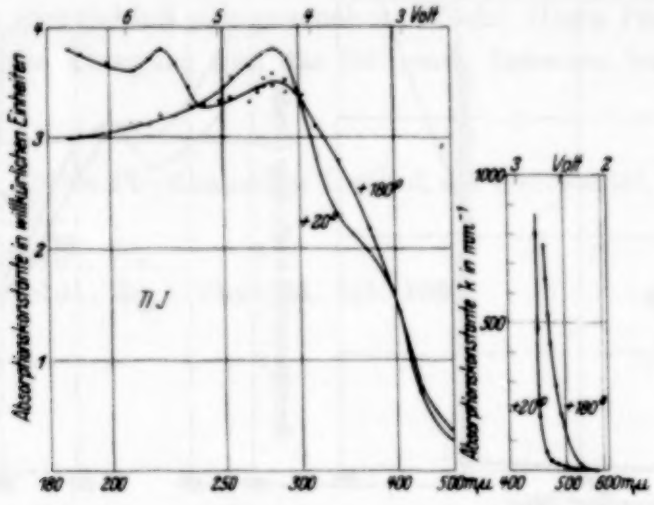


Fig. 2 a. Fig. 2 b.

Absorptionsspektra von TlJ unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes.

angedeuteten Bereich. In diesem Bereich findet in der Tat ein sprunghafter Anstieg der Absorptionskonstanten für 480 mμ statt, ganz entsprechend dem für das Auge erkennbaren Farbumschlag.

Für den sichtbaren Farbumschlag ist bei beiden Salzen das Vorrücken der langwelligen Absorptionskante gemäß Fig. 1b und 2b maßgebend. Im Maßstab der Hauptfigur 1a und 1b treten diese Änderungen des Absorptionsspektrums nur wenig hervor. In den Hauptfiguren sind jedoch die Änderungen der eigentlichen Absorptionsbanden beim Überschreiten des Umwandlungspunktes mit großer Deutlichkeit erkennbar. Beim Silberjodid ist insbesondere der Fortfall der bei 425 mμ gelegenen Absorptionsbande bemerkenswert. Dies zuerst von Schell beobachtete Maximum ist von Fajans und Karagunis mit der Adsorption von Ag-Ionen in

* Dazu habe ich die bekannten Brechungsindizes benutzt für AgJ $n_{\tau} = 2{,}25$, TlJ $n = 2{,}55$.

Zusammenhang gebracht worden*. Ich habe schon früher gemeinsam mit Gyulai Zweifel an dieser Auffassung geäußert**, weil sich eine genau entsprechende Energiestufe bei den gittergleichen Kristallen der Kupferhalogenide zeigte. Nach den jetzigen Beobachtungen dürfte die Zuordnung dieser Energiestufe zu einer bestimmten Art der Gitterbindung gesichert sein. Selbstverständlich soll damit nicht das Geringste gegen die Auffassung gesagt sein, daß die photographisch so wichtige Adsorption von

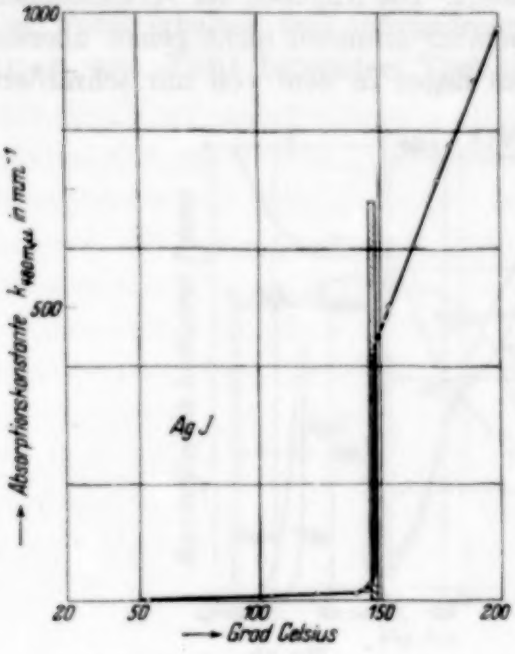


Fig. 3.
Die Absorptionskonstante für die Wellenlänge 480 mμ in AgJ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

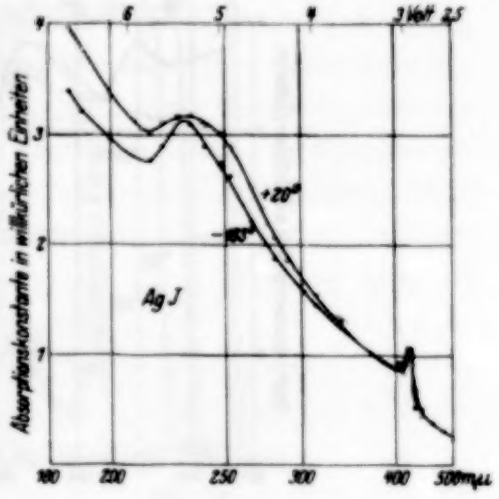


Fig. 4.
Geringer Einfluß der Abkühlung auf das Absorptionsspektrum des AgJ.

Ag-Ionen in Silberhalogeniden sich im langwelligen Ausläufer des Absorptionsspektrums auch optisch bemerkbar machen kann.

Alle übrigen Unterschiede zwischen dem Absorptionsspektrum der beiden Modifikationen sowohl beim Silberjodid als auch beim Thallojodid sind zunächst nur als Tatsachen zu verzeichnen, denn im Gegensatz zu den einfachen Ionengittern der Alkalihalogenide kann man bisher keine der schlecht aufgelösten Energiestufen bestimmten optischen Elementarprozessen zuordnen. Für die verwickelte Art der Gitterbindung des Silberjodid möchte ich hier noch einen weiteren experimentellen Beleg geben. Ich habe das Absorptionsspektrum des Silberjodid auch bei — 183° C aus-

* ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 385, 1929.

** H. Fesefeldt u. Z. Gyulai, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Mathem.-Physik. Kl. 1929, S. 226.

gemessen und zusammen mit dem bei Zimmertemperatur erhaltenen in Fig. 4 graphisch dargestellt. Bei den einfachen Ionengittern der Alkalihalogenide erhält man bei dieser tiefen Temperatur schon eine erhebliche Steigerung der Bandenschärfe*. Hier beim Silberjodid hingegen ist der Einfluß der Abkühlung nur gering, entsprechend den früheren Beobachtungen an Gittern komplizierterer Bindungsart**.

§ 4. Zusammenfassung. Es werden die Absorptionsspektra von kristallinem Silberjodid und Thallojodid oberhalb und unterhalb ihrer Umwandlungspunkte mit Hilfe lichtelektrischer Photometrie ausgemessen. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 und 2 zusammengestellt.

Es ist mir zum Schluß eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. R. W. Pohl herzlichst für die Anregung und das fördernde Interesse bei dieser Arbeit zu danken.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1930.

---

* H. Fesefeldt, l. c.
** H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. **64**, 741, 1930.

Über die Abklingung eines KCl-Phosphors mit TlCl-Zusatz und ihre Temperaturabhängigkeit.

Von **W. Bünger** und **W. Flechsig** in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1930.)

Die Arbeit enthält außer den in der Zusammenfassung genannten Tatsachen eine Methode zur Registrierung von spektral zerlegtem Phosphoreszenzlicht.

§ 1. Aufgabe. Die optischen Eigenschaften der Kristalle sind im allgemeinen verwickelt. Doch findet man in Einzelfällen einfache Verhältnisse. Einfach sind z. B. die Absorptionsspektren reiner Alkalihalogenide* und die einiger Mischkristalle aus Alkalihalogeniden und Thalliumhalogeniden**. Die ersten Absorptionsbanden der reinen Alkalihalogenide hat man bereits mit merklicher Sicherheit bestimmten optischen Elementarprozessen zuordnen können***. Für die Mischkristalle wird das gleiche angestrebt. Bei diesen Mischkristallen wird ein großer Teil der eingestrahlten Energie als Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht wieder ausgestrahlt****. Die Alkalihalogenidkristalle mit geringen Thalliumhalogenidzusätzen sind typische Phosphore.

Für das Verständnis des zur Phosphoreszenzemission führenden Elementarprozesses ist die Frage der Abklingungskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit von entscheidender Bedeutung. Demgemäß hat man sich auch bei allen bisherigen Phosphoreszenzuntersuchungen sehr um die Auffindung von Phosphoren mit einheitlichen Abklingungskonstanten bemüht†. Bei den meist untersuchten Erdalkaliphosphoren ist man nicht zum Ziel gekommen. Man braucht zur Darstellung ihres Abklingungsverlaufs stets mehrere Exponentialfunktionen. Hingegen haben Wawilow und Lewschin†† für die kurzdauernde Phosphoreszenz von Uranylkristallen (Halbwertszeiten etwa 10^{-3} sec) die zeitliche Abklingung mit einer einzigen e-Kurve darstellen können.

---

* R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929.
** R. Hilsch, ebenda **44**, 860, 1927.
*** R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **59**, 812, 1930.
**** W. Bünger, ebenda **66**, 311, 1930.
† E. Becquerel, „La Lumiere", P. Lenard u. W. Hausser, „Über das Abklingen der Phosphoreszenz", Heidelb. Akad. 1912. Weitere Literatur siehe Handb. d. Experimentalphysik **23**, 1.
†† S. J. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **48**, 397, 1928.

Zweck dieser Arbeit war es, nach Alkalihalogenidphosphoren mit einheitlicher Abklingungskonstante zu suchen, um an diesen den Einfluß der Temperatur zu messen. Das ist auch gelungen. Allerdings haben wir nicht durch ein bestimmtes Rezept in jedem Falle mit Sicherheit Phosphore mit einheitlicher Abklingungskonstante herstellen können. Dazu hängt die Bildung von Mischkristallen zu sehr von Nebenumständen ab. Doch sind wir in den Besitz einer ganzen Reihe von KCl-Phosphoren mit einheitlicher Abklingung gelangt, und an diesen haben wir einen einfachen Zusammenhang zwischen Abklingungskonstanten und Temperatur gefunden.

§ 2. Das Kristallmaterial. Benutzt wurden in dieser Arbeit ausschließlich KCl-Kristalle mit TlCl-Zusatz. Mit wachsender TlCl-Kon-

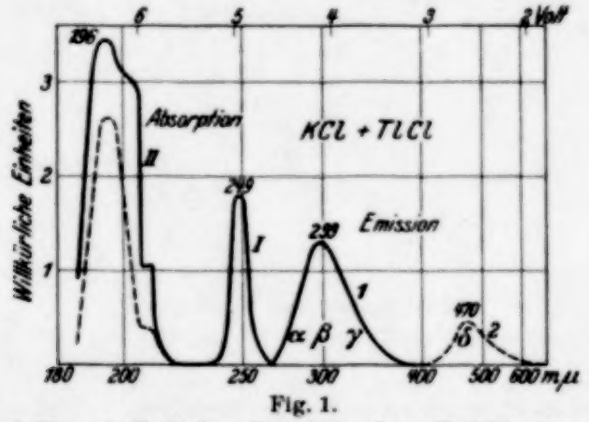


Fig. 1.
Absorption (I und II) und Emission (1 und 2) eines KCl-Phosphors mit Tl-Zusatz. Die gestrichelte Kurve II entspricht einem Tl-Zusatz $< 2 \cdot 10^{-4}$ Mol-% im Schmelzfluß. Die Emissionsbezirke α, β, γ, δ sind getrennt untersucht worden.

zentration steigt der als Phosphoreszenz gespeicherte Bruchteil der eingestrahlten Lichtenergie*. Infolgedessen benutzten wir nur Mischkristalle mit mindestens 0,05 Mol-% TlCl im Schmelzfluß. Das bringt nach der Dissertation von W. Koch allerdings einen Nachteil mit sich. Das Absorptionsspektrum dieser hochkonzentrierten Phosphore ist komplizierter als das der Phosphore mit geringen Konzentrationen** ($< 2 \cdot 10^{-4}$ Mol-% im Schmelzfluß). Das Absorptionsspektrum der von uns benutzten Phosphore ist in Fig. 1 mit den Banden I und II dargestellt.

Die Emissionsbande 1 ist in ihrer spektralen Verteilung sowohl photographisch wie lichtelektrisch bestimmt worden. Auf sie beziehen sich auch die bisherigen Untersuchungen über den Nutzeffekt von Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die langwellige Bande 2 hingegen ist nur punktiert halb

* W. Bünger, l. c.
** W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929.

schematisch gezeichnet, denn sie ist bisher noch nicht lichtelektrisch ausgemessen und W. von Meyeren* hatte seine photographischen Untersuchungen von vornherein auf den Spektralbereich unter 430 mμ beschränkt. Trotzdem haben wir diese Bande unbedenklich in dieser Arbeit mit benutzen können.

Die Fluoreszenz dieses Kristallmaterials war sicher nach $^1/_{20000}$ sec nach Schluß der Bestrahlung erloschen. Zur Ermittlung dieser Zahl haben wir eine rasch rotierende Phosphorfläche benutzt. Der Phosphor war als

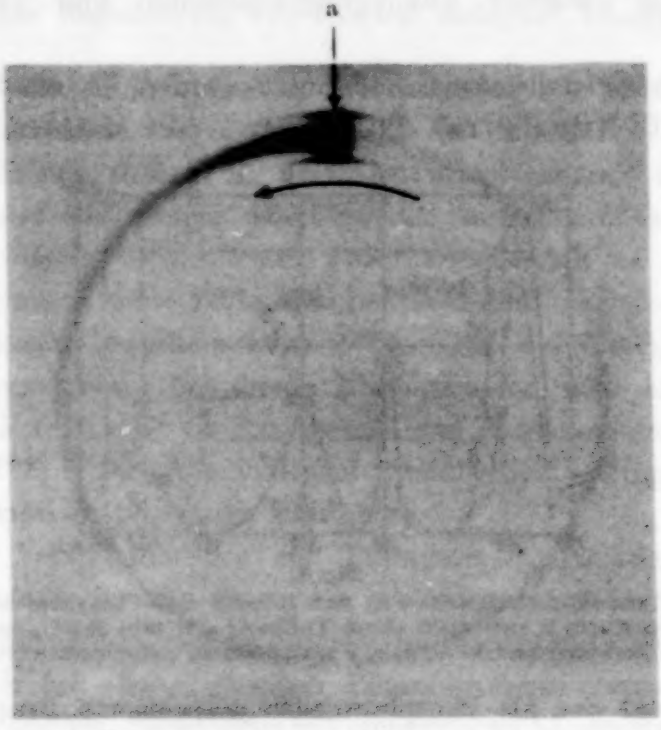


Fig. 2.
Photographie einer schnell rotierenden Phosphorfläche. *a* ist der erregende Lichtfleck. Die Drehrichtung ist durch den Pfeil angedeutet.

grobes Kristallpulver** auf eine Messingscheibe aufgekittet. Er bildete einen Ring von 8,5 cm Durchmesser und 0,7 cm Breite. Dieser Ring wurde in einem schmalen, radialen Bereich von 1,5 mm Breite mit dem Licht einer der Absorptionsbanden I oder II (Fig. 1) bestrahlt und bei einer Drehzahl von 30 sec^{-1} mit einer gewöhnlichen photographischen Kamera photographiert. Das Glasobjektiv dieser Kamera hielt zugleich zerstreutes erregendes Licht von der photographischen Platte fern. Die Fig. 2 gibt

* W. v. Meyeren, ZS. f. Phys. **61**, 321, 1930.

** Bei den gleichfalls ausgeführten Messungen mit Einkristallen störte eine Lichthofbildung.

eine so erhaltene Aufnahme. *a* zeigt uns den zur Erregung benutzten Lichtfleck durch das Fluoreszenzlicht abgebildet. Eine Unschärfe der Konturen von 0,3 mm gibt als obere Grenze der Dauer des Fluoreszenzlichtes $^1/_{20000}$ sec. Die wahre Dauer wird wohl in der für Flüssigkeiten bekannten Größenordnung* (etwa 10^{-8} sec) liegen. Unmittelbar an den Fluoreszenzfleck schließt sich ein in Richtung des Pfeiles jäh abklingendes Nachleuchten an. Diese Emission wird in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht**. Sie ist längst vor Beginn jeder Meßreihe abgeklungen. Danach erfolgt der allererste Anfang der langdauernden Phosphoreszenz, der die Untersuchung dieser Arbeit gilt.

§ 3. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Sie besteht aus drei voneinander unabhängigen Teilen. Der in

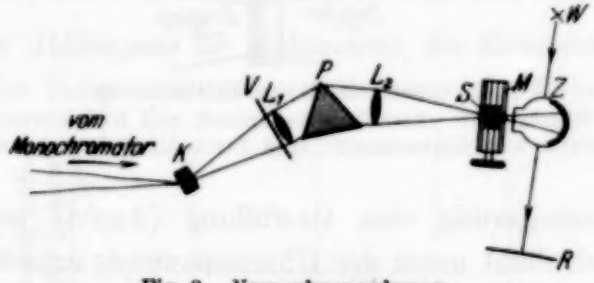


Fig. 3. Versuchsanordnung.
L_1 und L_2 Quarzlinsen ($f = 10$ cm), P 60°-Quarzprisma, V photographischer Verschluß, K Kristall, M Mikrometerschlitten, auf ihm sitzt der Spalt S, der einen Spektralbereich in die Photozelle Z fallen läßt; die Photozelle Z sitzt in kurzer Verbindung auf einem Einfadenelektrometer. R Registrierspalt, auf ihm ist der Elektrometerfaden abgebildet. Hinter ihm wird senkrecht zur Zeichenebene durch einen Motor mit Zahngetriebe ein lichtempfindliches Papier vorbeigezogen. W Lichtquelle für die Registriereinrichtung (Wolfram- oder Bogenlampe).

der Figur nicht dargestellte Monochromator dient zur Herstellung von einfach zerlegtem Licht zur Erregung des Kristalls K.

Das vom Kristall K ausgestrahlte Emissionslicht wird in dem zweiten Spektralapparat von K bis Z ebenfalls zerlegt. Die auf dem Mikrometerschlitten M verschiebbare Spaltblende S läßt nur einen begrenzten Spektralbereich in die Photozelle Z fallen. Die Photozelle Z sitzt mit möglichst kurzer Verbindung auf einem Einfadenelektrometer in einem mit P_2O_5 getrockneten Messinggehäuse. Durch diese Anordnung ist eine sehr hohe Ladungsempfindlichkeit gewährleistet.

Der dritte Teil der Versuchsanordnung dient zur photographischen Registrierung der Elektrometeraufladung (Beleuchtungsquellen: Wolfram-

* E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926.

** Möglichenfalls fehlt sie bei den in dieser Arbeit benutzten Kristallen mit einheitlichen Abklingungskonstanten.

lampe, Vorschub der Platte durch Elektromotor mit Zahngetriebe, Zeitmarke durch Metronom mit 2 Sekunden Schwingungsdauer).

Der Kristallhalter besteht aus einem elektrisch heizbaren, U-förmig gebogenen Blech mit zwei gegenüberliegenden Fenstern (Fig. 4). Die Kristalltemperatur wird durch ein Thermoelement kontrolliert. Dieses ist mit einem Blech verlötet, das zwischen Meßkristall und einem Hilfskristall aus gleichem Material liegt. Die Drähte des Thermoelements gehen durch eine Bohrung *b* des Hilfskristalls nach außen, wie in Fig. 4 ersichtlich.

Die Herstellung einer geeigneten Photozelle mit Quarzfenster (Kaliumschicht) machte uns anfangs einige Schwierigkeiten. Wir mußten zur

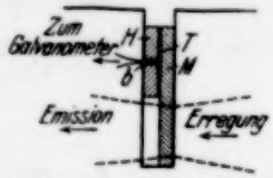


Fig. 4. Schnitt durch den Kristallhalter.
M Meßkristall, *H* Hilfskristall. Zwischen Meßkristall und Hilfskristall liegt das Thermoelement *T*. Die Drähte zum Galvanometer sind durch die Bohrung *b* nach außen geführt.

Empfindlichkeitssteigerung eine Gasfüllung (Argon) benutzen und im Spannungsbereich dicht unter der Glimmspannung arbeiten. Da sich die Abklingung unserer Phosphore auf eine Zeit bis zu 4 Minuten erstreckte, genügten die Isolationseigenschaften des zuerst verwendeten Glases nicht mehr. Der Firma Schott u. Gen. danken wir für die freundliche Überlassung eines Spezialglases mit besonders guten elektrischen Eigenschaften. Ein Überkriechen von Ladungen auf der Innen- und Außenwand wurde durch eingebrannte geerdete Platinringe (Elster und Geitel) verhindert.

§ 4. Das Meßverfahren. Zur Messung benutzten wir frisch abgespaltene Einkristalle in einer Größe von etwa $10 \cdot 10 \cdot 2$ mm³. Es gelangten Kristalle mit Tl-Konzentrationen zwischen 0,05 und 1 Mol-% Zusatz im Schmelzfluß zur Verwendung.

Vor Beginn einer Messung mußte das Thermoelement über einige Minuten eine konstante Temperatur angezeigt haben. Die Einstrahlung des Funkenlichtes dauerte etwa 5 bis 15 Sekunden. Die 18 cm des Registrierblattes wurden je nach der Kristalltemperatur in 30 bis 250 Sekunden zurückgelegt. In besonderen Fällen wurde außerdem der Registrierschlitten gegen Ende der Aufnahme mehrfach bestimmte Zeiten angehalten. Ein trotzdem noch verbliebener Rest der Lichtsumme wurde durch Temperaturerhöhung ausgetrieben. Der in Fig. 3 angedeutete Verschluß *V* verhinderte den Einfall des erregenden und des Fluoreszenzlichtes in die

Photozelle. Auf diese Weise ließen sich große Dunkelströme vermeiden. Durch einen Elektromagneten wurde eine kurze, aber nicht genau definierte Zeit (0,1 bis 0,2 Sekunden), nach Ende der Erregung gleichzeitig der Verschluß geöffnet und das Elektrometer enterdet.

Zur Umrechnung des zeitlichen Verlaufs der Aufladung auf den Verlauf der abklingenden Lichtsumme wurden in gewissen Zeitabständen Eichaufnahmen der Anordnung gemacht. Diese bestanden in einer Registrierung der Aufladung bei konstantem einfallenden Licht eines kleinen Glühlämpchens. In späteren Versuchen konnten wir die Umrechnung ersparen, da die ermittelte Eichkurve recht genau linear war. Die umgerechneten Kurven wurden noch durch Abzug des Dunkelstromes und Berücksichtigung der Isolationsverluste verbessert*. Bei den Zellen aus Spezialglas brauchten wir nur die Dunkelströme abzuziehen.

§ 5. Zeitliche Abklingung der Lichtsumme, die Konstante α. Die Fig. 5 zeigt zunächst das Beispiel eines Kristalls mit einheitlicher Abklingungs-

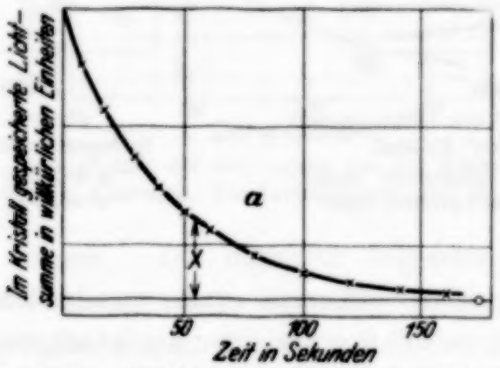


Fig. 5. Der zeitliche Abfall der vom Kristall gespeicherten Lichtsumme. Der Meßpunkt ○ ist durch Ausheizen ermittelt und entspricht der gesamten anfangs gespeicherten Lichtsumme.

konstante. Die ausgezogene Kurve zeigt das Absinken der Lichtsumme mit der Zeit. Sie erstreckt sich über eine Beobachtungszeit von 160 Sekunden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Kristall ausgeheizt und der als Kreis eingetragene Beobachtungspunkt ermittelt. Durch ihn wird die Nullachse der Lichtsumme, die horizontal ausgezogene Gerade, festgelegt. In Fig. 7a ist der Logarithmus der Lichtsumme gegen die gleiche Zeitachse

* Die Isolationsverluste wurden bei einer bestimmten Aufladung ermittelt unter Berücksichtigung des bei der Aufladung Null gemessenen Dunkelstromes. Es wurde Proportionalität der Verlustströme mit der Aufladung angenommen. In den Fällen, wo der Dunkelstrom zu vernachlässigen war, ging der Elektrometerfaden bei einer Aufladung von 40 Skalenteilen erst in wenigstens 100 Sek. um 1 Skalenteil zurück.

aufgetragen. Wir erhalten eine glatte Gerade entsprechend einer Abklingungskonstante α in der Gleichung Lichtsumme $L = L_0 e^{-\alpha t}$.

Die in diesen beiden Figuren veranschaulichte Einheitlichkeit der Abklingungskonstante haben wir in vielen Messungen gefunden und zum überwiegenden Teil in dieser Arbeit benutzt. In Einzelfällen haben wir jedoch zur Ergänzung auch Kristalle mit zweifellos nicht einheitlichen Abklingungskonstanten hinzugenommen. Auch für diesen Fall geben wir ein typisches Beispiel in Fig. 6. Wir gehen bei der Auswertung von der Voraussetzung aus, daß die Abklingungskurve Fig. 6 durch Überlagerung

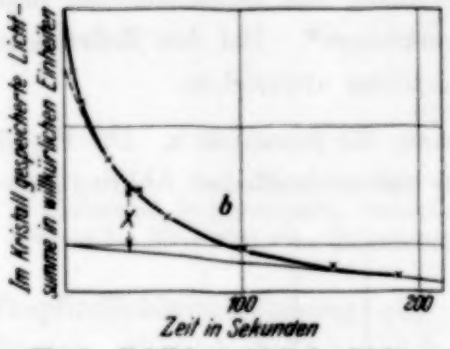


Fig. 6. Zeitlicher Abfall der Lichtsumme bei einem „schlechten" Kristall.
Die gestrichelte Kurve entspricht einer mittleren *e*-Abklingung mit größter Lichtsumme.

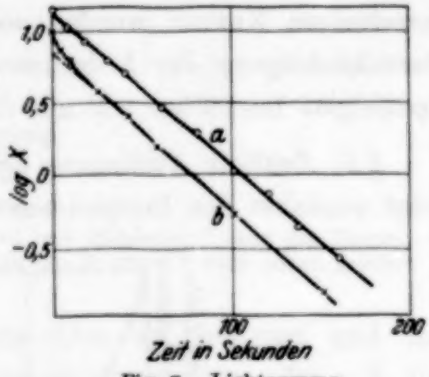


Fig. 7. Lichtsumme in logarithmischer Darstellung.
a bezieht sich auf Fig. 5,
b auf Fig. 6.

von eventuell sehr vielen *e*-Kurven mit verschiedenen Abklingungskonstanten α entsteht und daß α um einen am häufigsten vorkommenden Wert α_0 streut. Diesen Wert haben wir ermittelt, indem wir die Prozesse mit kleinem α durch eine Tangente approximieren und die in Fig. 6 mit einem Doppelpfeil markierten Beträge logarithmisch darstellen (Fig. 7b). Durch Verschiebung der Tangente suchen wir es zu erreichen, daß die in Fig. 7b gestrichelt gezeichnete Gerade die Ordinatenachse möglichst hoch schneidet. In diesem Falle ist durch eine *e*-Kurve mittlerer Abklingung ein möglichst großer Teil der Gesamtlichtsumme wiedergegeben.

Derartige Messungen sind jedoch, wie erwähnt, nur gelegentlich als Ergänzung hinzugenommen worden. Sie ließen sich nicht ganz vermeiden, da zeitweise und ohne erkennbare Ursache ein zuvor einwandfreier Kristall seine einheitliche Abklingung verlor.

Eine Abhängigkeit der Abklingung von der Bestrahlungsdauer zeigt Fig. 8. Die Lichtsummen sind auf gleiches Maß reduziert. Ein Einfluß der Bestrahlungsdauer ist innerhalb der Meßgenauigkeit nicht erkennbar.

Wir haben oben im Falle der Fig. 5 und 6 die Konstante α im Exponenten der e-Kurve als Abklingungskonstante bezeichnet. Dieser Name muß nach dem in Fig. 6 erläuterten Beispiel als willkürlich erscheinen. Denn in diesem zweiten Beispiel (Fig. 6) hat α ja unzweifelhaft nur den Wert einer Interpolationskonstanten. Der Name Abklingungskonstante für die Größe α hat nach den bisher mitgeteilten Beobachtungen noch keine Berechtigung. Diese ergibt sich vielmehr erst durch den Inhalt des nächsten Paragraphen.

§ 6. Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten α. Bei den im vorigen Paragraphen beschriebenen Messungen ist das Emissionslicht des Spektralbereichs von $\lambda = 288$ bis 312 mμ der Emissionsbande 1 (siehe das Schema

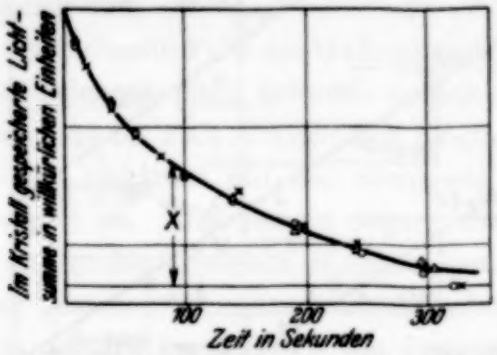


Fig. 8. Abhängigkeit der Abklingung von der Bestrahlungsdauer.
○ 3, △ 10, × 30 Sekunden bestrahlt. Die Lichtsummen sind auf gleiches Maß reduziert.

Fig. 1) benutzt worden. Die nunmehr folgenden Messungen beziehen sich ebenfalls auf derartige relativ monochromatische Emissionen. Doch sind in der Regel nacheinander vier verschiedene Emissionsbereiche α, β, γ, δ untersucht worden, wie sie in Fig. 1 angedeutet sind.

Ferner war nicht nur das benutzte Emissionslicht monochromatisch, sondern auch das zur Erregung benutzte Funkenlicht. Die Fig. 9 gibt ein typisches Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Konstanten α bei drei verschiedenen zur Erregung benutzten Wellenlängen und je vier verschiedenen Emissionsbereichen. In drei Fällen (a, b, c) streuen die Meßpunkte aller vier Bereiche um etwa dieselbe Gerade herum. Nur wenige Punkte fallen ohne angebbaren Grund weit aus dem Bereich der Meßgenauigkeit heraus. Die verbleibende Streuung ist nicht verwunderlich. Die Messungen einer solchen ganzen Reihe erstreckten sich über mehrere Tage mit ständig wechselnder thermischer Beanspruchung des Kristalls. Die Neigung der Geraden ist für die drei verschiedenen erregenden Wellenlängen praktisch die gleiche, die gleiche Neigung bleibt auch bei anderen Kristallstücken. Wir geben als Beispiel Fig. 7 d. Wir gelangen also zu

einem recht einfachen Ergebnis. Die Konstante α des Abklingungsgesetzes erweist sich bei Variation von erregender und emittierter Wellenlänge in sehr einfacher Weise von der Temperatur abhängig. Es gilt $\alpha = s e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ ($\varepsilon = 1{,}06 \cdot 10^{-19}$ Watt/sec, $s = 2{,}9 \cdot 10^{9}\,\mathrm{sec}^{-1}$)* unabhängig von der erregenden und der emittierten Wellenlänge. Insbesondere klingen beide

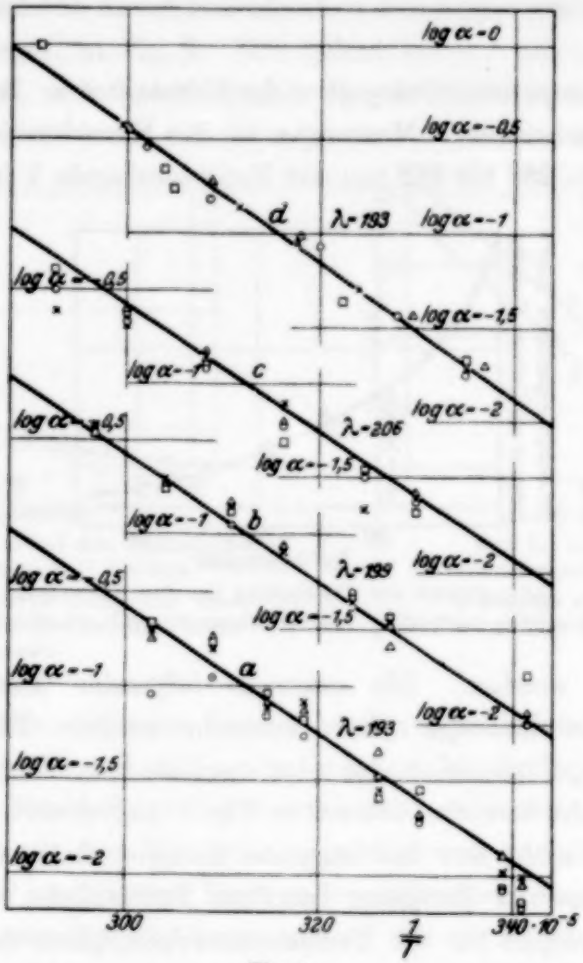


Fig. 9.

Die Abklingungskonstante α abhängig von der absoluten Temperatur T, der erregenden und der emittierten Wellenlänge. Die Emissionsbezirke sind in Fig. 1 angedeutet. Der Emission α entsprechen die Kreise ○, β die Quadrate □, γ die Dreiecke △, δ die Kreuze ×. Die Messungen a, b und c sind in demselben Kristall bei den erregenden Wellenlängen $\lambda = 193$, 199, 206 mμ gemacht. Die Messung d bezieht sich auf einen anderen Kristall derselben Schmelze (0,9 Mol-% TlCl im Schmelzfluß, erregende Wellenlänge 193 mμ). In a, b und c sind dieselben Geraden gezogen. Die Gerade d hat die gleiche Neigung, liegt jedoch etwas höher.

Emissionsbanden nach dem gleichen Gesetz ab. Erst auf Grund dieses Befundes scheint es uns gerechtfertigt, die Größe α nicht nur als eine

* F. Urbach, Wiener Ber. **139** [2a], 363, 1930 setzt dieses Gesetz voraus und findet bei mit Radium erregten NaCl-Kristallen auf einem anderen Wege Ablösearbeiten derselben Größenordnung.

Interpolationskonstante zu betrachten, sondern ihr die physikalische Bedeutung einer Abklingungskonstante zuzusprechen.

§ 7. Zur Deutung der Abklingungskonstante. Die im vorigen Paragraphen gefundene Gesetzmäßigkeit ist formal nichts weiter als die van 't Hoffsche Gleichung. In dieser deutet man meist die Konstante ε als eine Abtrennungsarbeit. So verfährt man unter anderem bei der Anwendung der van 't Hoffschen Gleichung auf die elektrolytische Leitung*. Diese Deutung ist jedoch an wesentliche Voraussetzungen geknüpft. Das erläutern wir hier für den Sonderfall unseres Phosphoreszenzproblems.

Wir gehen von der Lenardschen Grundvorstellung aus, daß die Phosphoreszenzemission durch das Zurückkehren eines (im Kristallgitter an einem Ion angelagerten) Elektrons veranlaßt wird**. Die Abklingungskonstante α bedeutet in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, daß dieses innerhalb der nächsten Sekunde zurückkehrt. Für unsere Ergebnisse ist die Deutung des ε als Ablösearbeit möglich unter der Annahme, daß die Bindung des Elektrons mit der Bewegung der Ionen im Gitter nur schwach gekoppelt ist. Um dies zu zeigen, denken wir uns ein Gas, dessen Moleküle aus großen gleichen Einkristallen (KCl + Tl-Zusatz im erregten Zustande) bestehen***. Die vorausgesetzte schwache Kopplung kommt darin zum Ausdruck, daß sich die Gesamtenergie eines solchen Einzelmoleküls in kanonischer Darstellung als Summe aus einem Hauptanteil der Energie eines solchen Kristallmoleküls und den Energieanteilen schreiben läßt, die von den angenommenen Elektronenbindungen herrühren. Dabei sind diese Anteile von *getrennten* Variablen p, q abhängig. $E = E_1 + \sum_{k=1}^{n} \varepsilon_k$ (n Zahl der erregten Zentren). In *diesem* Falle darf man die Boltzmannverteilung getrennt auf die einzelnen Energien anwenden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem beliebigen Molekül unseres hypothetischen Gases auf eine der angenommenen Elektronenbindungen die Energie ε_ν entfällt, ist danach:

$$\frac{g_\nu e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{kT}}}{\sum_\nu g_\nu e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{kT}}}.$$

* H. Braune, ZS. f. Elektrochem. **31**, 576, 1925; W. Braunbeck, ZS. f. Phys. **44**, 684, 1927; A. Smekal, ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928; W. Leith, ZS. f. Phys. **56**, 802, 1929.

** P. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. **28**, 476, 1909.

*** Vgl. E. Schrödinger, Handb. d. Phys., Bd. X.

g_ν statistisches Gewicht des Zustandes mit der Energie ε_ν. Nun sollte das Elektron jedesmal dann in den Ausgangszustand zurückkehren, wenn die Energie der Elektronenbindung mindestens einen Schwellenwert ε_0 erreicht. Dann ist die Wahrscheinlichkeit des Zurückfallens

$$\alpha = s \cdot \frac{\sum_{\varepsilon_\nu = \varepsilon_0}^{\infty} g_\nu e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{kT}}}{\sum_{\varepsilon_\nu = 0}^{\infty} g_\nu e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{kT}}}.$$

s bedeutet hierbei die Häufigkeit eines Energiewechsels der Bindung. Die Summen sind über die möglichen Energiezustände der Bindung zu erstrecken. Über diese läßt sich von vornherein nichts aussagen, deswegen betrachten wir zwei Spezialfälle.

1. Es möge eine dichte äquidistante Folge von Energiezuständen mit den Gewichten 1 existieren, deren Abstände klein im Vergleich zu ε_0 sind. Dann ist $\alpha = s \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$.

2. Es mögen nur zwei Energiezustände existieren, der untere ε_1 mit dem Gewicht m, der obere ε_0 mit dem Gewicht 1. Dann ist

$$\alpha = s \cdot \frac{e^{-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{kT}}}{m + e^{-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{kT}}} \sim \frac{s}{m} \cdot e^{-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{kT}},$$

wenn $\varepsilon_0 - \varepsilon_1 \gg kT$ ist.

In den meisten Fällen wird man im Exponenten die Ablösearbeit erhalten, doch kann der Proportionalitätsfaktor, wie schon das letzte Beispiel zeigt, von der Zahl der Energiewechsel pro Sekunde erheblich abweichen. Es sind allerdings auch Fälle denkbar, in denen die Gesetzmäßigkeit komplizierter wird (z. B. auch wenn s temperaturabhängig ist) und bei genäherter Darstellung durch das einfache gefundene Gesetz der Exponent nicht gleich der Ablösearbeit ist.

Trifft in unserem Falle die Deutung des Exponenten als Ablösearbeit zu, so darf man hoffen, die zu diesem Wert gehörige Frequenz *optisch* nachweisen zu können. Der gemessene Wert $\varepsilon = 1{,}06 \cdot 10^{-19}$ Wattsec entspricht einer Absorptionsbande des erregten Kristalls bei etwa 1,85 μ. Wir haben an dieser Stelle inzwischen eine auslöschende Wirkung beobachtet. Hierüber werden wir in einer weiteren Arbeit berichten. Gleichzeitig soll dann das Verhalten der Kristalle mit uneinheitlicher Abklingung untersucht werden. In dem günstigen Falle, daß das aus den Messungen

nur sehr ungenau zu errechnende $s = 2{,}9 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ mit der Zahl der Energiewechsel identisch ist, würde sich nach etwa jeder 1500. Ultrarotschwingung des Gitters ein Energiewechsel vollziehen.

§ 8. Zusammenfassung. 1. Man kann thalliumhaltige KCl-Phosphore herstellen, deren Lichtsumme nach einer einfachen Exponentialfunktion $L = L_0 \cdot e^{-\alpha t}$ abklingt.

2. Der Logarithmus dieser Konstanten α ist eine lineare Funktion der reziproken Temperatur unabhängig von der erregenden und der emittierten Wellenlänge. Deswegen kann ihr die physikalische Bedeutung einer Abklingungskonstante statt einer formalen Interpolationskonstante zugesprochen werden.

3. Aus der Temperaturabhängigkeit der Abklingungskonstanten läßt sich ein Schwellenwert im Sinne der van 't Hoffschen Gleichung nur unter bestimmten, in § 7 diskutierten Voraussetzungen berechnen. In diesem Falle muß dem berechneten Schwellenwert eine optisch nachweisbare Kristallabsorption entsprechen. Diese ist durch auslöschende Wirkung nachgewiesen.

Herrn Prof. R. W. Pohl möchten wir für wertvolle Ratschläge und das fördernde Interesse, das er unserer Arbeit stets entgegenbrachte, herzlich danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, November 1930.

Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie.

Von **W. Wessel** in Jena.

(Eingegangen am 15. November 1930.)

Inhalt: § 1. Vorbemerkungen. § 2. Aufstellung von Operatoren für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ und das Vektorpotential. § 3. Transversalitätsbedingungen und allgemeinere Operatoren. § 4. Eigenwerte und Eigenfunktionen des Feldes. § 5. Ansatz und Lösung der Wechselwirkungsgleichungen.

§ 1. Vorbemerkungen. Eine Quantentheorie der Wechselwirkung von elektromagnetischem Felde und geladener Materie, die dem speziellen Relativitätsprinzip genügt, wurde im Anschluß an die Entdeckung der Wellengleichung der Materie zuerst von Schrödinger gegeben. Es ist bekannt, daß diese Theorie trotz formaler Geschlossenheit nur die *eine* Seite der Erscheinungen, nämlich die felderzeugende Wirkung von Elektronenwellen, richtig wiedergibt, dagegen zu ganz falschen Resultaten führen würde, wenn man daraus konsequent die Rückwirkung des Feldes auf die Ladungsträger berechnen wollte. In der Tat weiß man seit Einsteins Schwankungsgesetzen, daß nicht nur Absorption und Emission quantentheoretisch reguliert sind, wie es bei Schrödinger zum Ausdruck kommt, sondern daß das elektromagnetische Feld selber „gequantelt" sein muß. Es ist auch in den letzten Jahren Heisenberg und Pauli* gelungen, eine solche invariante Feldquantelung im Anschluß an Schrödingers Theorie durchzuführen.

Für die nichtinvariante Behandlung des Strahlungsproblems ist eine Methode von Dirac maßgebend geworden und bereits in viele Darstellungen übergegangen. Ihre Besonderheit ist, von Äußerlichkeiten des Kalküls abgesehen, vielleicht am deutlichsten dadurch zu bezeichnen, daß sie nicht erst die Materie das Feld erzeugen und dann das Feld wieder die Materie beeinflussen läßt, sondern beide mit einer *Wechselwirkungsenergie* (im folgenden Ww.-Energie gekürzt) von vornherein zu einem konservativen System zusammenfaßt. Wir entwickeln diese Methode, unter Beschränkung auf das Einelektronenproblem, im folgenden ebenfalls *zur Invarianz gegen Lorentztransformationen*.

---

* W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59**, 168, 1930.

I. Waller* hat bereits Diracs Dispersionstheorie und Theorie des Elektrons in Verbindung gebracht. Die Formel für die Strahlungswechselwirkung, die daraus hervorgeht, stimmt bemerkenswerterweise *genau* überein mit der relativistischen, die Oppenheimer** aus Heisenbergs und Paulis Theorie berechnet hat — wenn man sich auf ein Elektron beschränkt und seine elektrostatische Eigenenergie streicht —, obwohl die Diracsche Dispersionstheorie nicht invariant ist. Man sieht bei unserer Methode deutlich, wie das zustande kommt. Energie und Impuls des Elektrons und Energie und Impuls des Feldes bilden je einen Vierervektor. Treten Feld und Ladung in Wechselwirkung, so tritt eine Ww.-Energie hinzu, die aus Invarianzgründen ebenfalls von einem Impuls begleitet sein muß. Man kann Wallers Ansatz *so* kennzeichnen, daß eine Feldenergie und ein Ww.-Impuls, aber kein Feldimpuls und keine Ww.-Energie eingeführt werden. In der Tat verschwinden diese Größen auch in unserer Theorie aus der Strahlungsrückwirkung, und zwar der Feldimpuls im Mittel über viele Prozesse, die Ww.-Energie im Zusammenhang mit der Transversalität der Schwingungen. Man hat als klassisches Gegenstück für das Verschwinden des Feldimpulses wohl die Kugelform der Streuwellen zu betrachten. Die Ww.-Energie verschwindet dort im Zeitmittel ebenfalls.

Unsere Feldquantelung ist methodisch sehr ähnlich einer früher von Pauli und Jordan*** zur Behandlung der Vakuumelektrodynamik vorgeschlagenen. Während Pauli und Jordan die Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ quanteln, gehen wir aber auf das *Vektorpotential* zurück. Das ist unerläßlich, wenn man in der hier beabsichtigten Weise das Zusammenwirken von Feld und Ladung mit einer Ww.-Energie beschreiben will. Es läßt sich auch ein Ansatz für die Feldenergie angeben, der von der sogenannten Nullpunktsenergie frei ist. Bemerkenswert ist noch, daß neben dem hier benutzten ein zweites vollständiges Lösungssystem auftritt. Wir haben es zunächst weggelassen, um nur den Zusammenhang mit der Heisenberg-Paulischen Theorie herzustellen; es bleibt aber noch zu untersuchen, ob es wirklich physikalisch bedeutungslos ist.

§ 2. Aufstellung von Operatoren für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ und das Vektorpotential. Die Diracsche Methode der Quantelung von Atom plus Feld ist dem Sinne nach diese: alle harmonischen Feldkomponenten werden ersetzt durch harmonische Oszillatoren; alle Oszillatoren sind mit dem Atom

* I. Waller, ZS. f. Phys. **61**, 837, 1930.
** J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930.
*** W. Pauli jr. u. P. Jordan, ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928.

durch eine Ww.-Energie gekoppelt. Auf diese Weise ist das Atom für sich kein konservatives System mehr, sondern kann an die Oszillatorengesamtheit Energie „emittieren" und davon „absorbieren". Allein die Energie des *Gesamt*systems ist konstant und kann gequantelt werden.

Es ist nötig, diesen Sachverhalt unter Abstreifung von Diracs mathematischer Einkleidung zu formulieren. Wir können das in ziemlich grober Form tun, weil es nur auf den Gedankengang ankommt*. Wie gewöhnlich verstehen wir unter einem „Frequenzbereich s" einen Bereich

$$\nu_s^2 \, \Delta \nu_s \, \Delta \Omega_s = \frac{\Delta k_1^s \, \Delta k_2^s \, \Delta k_3^s}{(2\pi)^3} = \Delta K_s, \tag{1}$$

innerhalb dessen der Ausbreitungsvektor einer Welle ($k_1 = \omega/c \cdot \cos\alpha$, $k_2 = \omega/c \cdot \cos\beta$, $k_3 = \omega/c \cdot \cos\gamma$) liegt. Über die Polarisation der Wellen soll dabei aber bis auf weiteres *nichts* ausgesagt sein. Es sei daran erinnert, daß $\mathfrak{k}$ zusammen mit $k_4 = i\omega/c$ einen Vierervektor bildet, der der Relation

$$k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 + k_4^2 = 0 \tag{2}$$

genügt. Das skalare Potential einer Welle im Bereich s sei $\Phi_s e^{i\mathfrak{k}^s\mathfrak{r}}$. Dann ist die Wechselwirkungsenergie einfach $e\Phi_s e^{i\mathfrak{k}^s\mathfrak{r}}$. Aber Φ_s selber ist eine der *unabhängigen Veränderlichen* des Problems, wie etwa die Koordinaten x, y, z des Elektrons, nämlich die Amplitude des Feldoszillators s. Man hat also der Schrödingergleichung des Atoms

$$E\psi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta\psi + V\psi, \tag{3}$$

wo V irgendein vorgegebenes Potential $V(xyz)$ bedeutet, die Ww.-Energie

$$\sum_s e\Phi_s e^{i\mathfrak{k}^s\mathfrak{r}} \tag{4}$$

und den Energieoperator der Oszillatorengesamtheit

$$\sum_s \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2\mu_s} \frac{\partial^2\psi}{\partial\Phi_s^2} + \frac{\mu_s\omega_s^2}{2}\Phi_s^2\psi \right\}. \tag{5}$$

hinzuzufügen. Wir haben dabei eine Größe μ_s eingeführt, die die Masse der Ersatzoszillatoren vertritt und die wir vorerst bestimmen müssen. Wir vergleichen dazu die potentielle Energie in (5) mit der elektrischen Energie** des Feldes

$$\tfrac{1}{2}\int \overline{\mathfrak{E}^2}\, dV.$$

---

* Vgl. die Anmerkung am Schluß der Arbeit.

** In Heavisideschen Einheiten, um mit Paulis Artikel „Relativitätstheorie" in Enz. d. math. Wiss. V_2 in Einklang zu bleiben.

Wir wollen die Integration zerlegt denken in die Summe

$$\tfrac{1}{2}\sum_s \overline{(\mathfrak{E}^s)^2}\,\Delta V_s$$

über alle Teilvolumina ΔV_s, die von den Strahlenbündeln der Bereiche ΔK_s eingenommen werden, *wenn jedes gerade zwei Freiheitsgrade hat.* Weniger kann es nicht haben, weil zu ΔK_s noch die zwei Polarisationsrichtungen gehören. Nun ist $\overline{(\mathfrak{E}^s)^2} = \frac{\omega_s^2}{c^2}\frac{\Phi_s^2}{2}$; also entspringt durch Vergleich von $\sum_s \frac{\mu_s \omega_s^2}{2}\Phi_s^2$ und $\frac{1}{2}\sum_s \frac{\omega_s^2}{c^2}\frac{\Phi_s^2}{2}\Delta V_s$:

$$\mu_s = \frac{1}{2c^2}\Delta V_s$$

oder, da bekanntlich

$$\Delta V_s \Delta K_s = \text{Zahl der Freiheitsgrade} = 2, \tag{6}$$

folgt

$$\frac{1}{\mu_s} = c^2 \Delta K_s. \tag{7}$$

Die Integration von (3), (4), (5) in Verbindung mit (7) liefert bis auf die Polarisation die Aussagen der Diracschen Theorie.

Versucht man nun, diesen Mechanismus in eine invariante Form zu bringen, so erhebt sich folgendes Problem: die relativistische Theorie des Elektrons unter dem Einfluß vorgegebener Kräfte liegt in den Diracschen spin-Gleichungen vor:

$$\left\{p_0 + \frac{e}{c}A_0 + \varrho_1\left(\sigma, \mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) + \varrho_3 m c\right\}\psi = 0. \tag{8}$$

Es stehen darin die Vierervektoren $p_1 \ldots p_4$ von Impuls und Energie des Elektrons und das Vierervektorpotential $A_1 \ldots A_4$ des äußeren Feldes. Wie oben, werden wir zu A, entsprechend (4), noch näher zu bestimmende Vierervektorpotentiale als weitere unabhängige Variable und einen Impuls-Energie-Operator des Feldes — entsprechend (5) — zu ergänzen versuchen.

Beginnen wir mit dem letzteren. Wir müssen offenbar trachten, den Impuls-Energie-Vektor $J_1 \ldots J_4$ des Feldes bzw. die Komponenten

$$S_{i4} = F_{ir}F_{4r} - \tfrac{1}{4}\delta_{i4}F_{rs}F_{rs} \tag{9}$$

des Dichtetensors, aus denen er durch Volumintegration hervorgeht, oder endlich die Feldstärken F_{ik} selber zu Operatoren zu machen. Versuchen wir eine Umgestaltung von (5) in eine Form (9), so kann es sich natürlich nicht mehr um eine Auffassung des ersten Terms in (5) als $\mathfrak{H}^2$, des zweiten

als $\mathfrak{E}^2$ handeln, denn $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ müssen ganz gleichartige Operatoren sein; sondern man wird von der Faktorenzerlegung

$$\frac{1}{2}\sum_s\Big(\frac{h}{2\pi\mu_s}\frac{\partial}{\partial\Phi_s}+\omega_s\Phi_s\Big)\Big(-\frac{h}{2\pi\mu_s}\frac{\partial}{\partial\Phi_s}+\omega_s\Phi_s\Big)\mu_s\psi \qquad (10)$$

ausgehen und nur die Bedeutung von μ_s beibehalten. Mit (7) und mit $A_4=i\Phi$, $k_4=i\omega/c$ schreibt sich (10) unter Benutzung von (6)

$$\frac{1}{4}\sum_s\Big(\frac{hc}{2\pi i}\Delta K_s\frac{\partial}{\partial A_4^s}+k_4^sA_4^s\Big)\Big(-\frac{hc}{2\pi i}\Delta K_s\frac{\partial}{\partial A_4^s}+k_4^sA_4^s\Big)\Delta V_s\psi. \qquad (11)$$

[Um Gleichheit von (10) und (5) herzustellen, ist, je nach der Reihenfolge der Faktoren, noch ein Glied $\pm h\nu_s/2$ hinzuzufügen — Nullpunktsenergie! Warum wir die Zerlegung (10) und nicht lieber $\Big(\frac{ih}{2\pi\mu_s}\frac{\partial}{\partial\Phi_s}+\omega_s\Phi_s\Big)^2$ wählen, läßt sich erst später rechtfertigen; für den Augenblick beachte man, daß dieser Ansatz auf komplexe Nullpunktsenergie führen würde.]

Wir kommen nun zu einer bestimmten Operatorwahl für F_{ik} durch folgende Bemerkung: die Größe ΔK ist die vierte Komponente eines Raumtensors (Vektors III. Art). Setzen wir

$$\Delta_{lmn}=\frac{1}{(2\pi)^3}\Delta k_l\,\Delta k_m\,\Delta k_n, \qquad (12)$$

so ist

$$\Delta K=\Delta_{123}. \qquad (13)$$

Δ_{lmn} ist als Determinante aufzufassen (vgl. das bei Pauli, l. c. S. 604 Gesagte) und hat als solche die Eigenschaft

$$\Delta_{mln}=-\Delta_{lmn},\quad \Delta_{mnn}=0 \text{ usw.} \qquad (14)$$

Durch Verjüngung mit dem kovarianten Vektor $\partial/\partial A_k$ entspringt also ein antisymmetrischer Tensor zweiter Stufe, ein *Flächentensor*, und nun ist es naheliegend, F_{ik} damit in Zusammenhang zu bringen und im Hinblick auf (11), bis auf einen Phasenfaktor,

$$F_{ik}\sim\frac{hc}{2\pi i}\Big(\Delta_{ikl}\frac{\partial}{\partial A_l}\Big)^*+k_kA_i-k_iA_k$$

zu setzen. $\Big(\Delta_{ikl}\frac{\partial}{\partial A_l}\Big)^*$ soll dabei den zu $\Delta_{ikl}\frac{\partial}{\partial A_l}$ *dualen* Tensor bedeuten; andernfalls würde der Operator mit A_k, A_i vertauschbar sein, entgegen dem Sinne von (11). Für Δ_{ikl} lassen sich folgende drei Gleichungen herleiten:

$$\frac{\Delta_{123}}{k_4}=-\frac{\Delta_{234}}{k_1}=\frac{\Delta_{341}}{k_2}=-\frac{\Delta_{412}}{k_3}, \qquad (15)$$

die *invariant* sind. Mit ihrer Hilfe schreibt sich F_{ik}^{*} einfach so:

$$F_{ik} \sim k_k \left\{ \frac{hc}{2\pi i} \frac{\Delta K}{k_4} \frac{\partial}{\partial A_i} + A_i \right\} - k_i \left\{ \frac{hc}{2\pi i} \frac{\Delta K}{k_4} \frac{\partial}{\partial A_k} + A_k \right\}.$$

Bedenkt man endlich, daß sich F_{ik} aus einem Vierervektorpotential folgendermaßen ableitet:

$$F_{ik} = \frac{\partial \mathsf{A}_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \mathsf{A}_i}{\partial x_k},$$

so gelangt man fast zwangläufig zu folgendem Ansatz für A:

$$\mathsf{A}_k = \left\{ \frac{hc}{2\pi i} \frac{\Delta K}{k_4} \frac{\partial}{\partial A_k} + A_k \right\} e^{-ik_l x_l}. \tag{16}$$

Das Vorzeichen im Exponenten, das sehr wesentlich und aus diesen Betrachtungen nicht zu entnehmen ist, wurde mit Rücksicht auf das notwendige Erfülltsein von (51) gewählt. Damit kommt man schließlich zu

$$F_{ik} = \left\{ k_k \left(\frac{hc}{2\pi i} \frac{\Delta K}{k_4} \frac{\partial}{\partial A_i} + A_i \right) - k_i \left(\frac{hc}{2\pi i} \frac{\Delta K}{k_4} \frac{\partial}{\partial A_k} + A_k \right) \right\} i e^{-ik_l x_l}. \tag{17}$$

Es liegt im Sinne der gewöhnlichen Anwendung komplexer Größen in der Quantenmechanik†, wenn wir ein A^{*} durch Verwandlung des *explizit* auftretenden, nicht der in k_4 und A_4 steckenden i in $-i$ bilden und wie die zu A konjugierte Größe behandeln. Dann werden wir für die Ww.-Energie den „Realteil" von A

$$T_k = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{hc}{2\pi i} \frac{\Delta K}{k_4} \frac{\partial}{\partial A_k} + A_k \right) e^{-ik_l x_l} + \left(-\frac{hc}{2\pi i} \frac{\Delta K}{k_4} \frac{\partial}{\partial A_k} + A_k \right) e^{ik_l x_l} \right\} \tag{18}$$

einsetzen.

§ 3. Transversalitätsbedingungen und allgemeinere Operatoren. Es läßt sich jetzt begründen, warum wir oben Quantenbündel mit *zwei* Freiheitsgraden zugrunde gelegt haben und nicht auf linear polarisierte Wellen zurückgegangen sind. Unsere Quantelung (16) läßt sich nämlich nur als die Quantelung *elliptischer* Wellen verstehen. In der gewöhnlichen Elektrodynamik folgt ja das Vierervektorpotential für den leeren Raum aus den Wellengleichungen $\frac{\partial^2 \mathsf{A}_k^s}{\partial x_l^2} = 0$, $k = 1 \ldots 4$, in der Form

$$\mathsf{A}_k^s = (a_k^s \pm i b_k^s) e^{\pm ik_l x_l}. \tag{19}$$

† E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **82**, 265, 1927.

Vergleicht man das mit (16), so findet man, daß bei uns einfach die Amplituden A und B durch die nichtvertauschbaren Größen

$$\left.\begin{aligned} a_k^s &= A_k^s, \\ b_k^s &= \frac{hc}{2\pi}\frac{\Delta K_s}{k_4^s}\frac{\partial}{\partial A_k^s} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

ersetzt sind. Aus dem Vektorpotential (19) geht aber eine *elliptische* Lichtwelle hervor.

Die Umdeutung (20), in der man den Extrakt des Bisherigen sehen kann, hat eine Schwierigkeit. Das Viererpotential ist ja außer den Wellengleichungen noch der invarianten Nebenbedingung

$$\frac{\partial \mathsf{A}_k}{\partial x_k} = \operatorname{div}\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\dot{\Phi} = 0 \tag{21}$$

unterworfen. Sie führt die *Transversalität* der Lichtschwingungen herbei, denn es folgt daraus $\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$. Im klassischen Falle (19) bedeutet das

$$\left.\begin{aligned} k_k a_k &= 0 \\ \text{und} \quad k_k b_k &= 0; \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

in unserem Falle aber

$$\left.\begin{aligned} k_k A_k &= 0 \\ \text{und} \quad k_k \frac{\partial}{\partial A_k} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Diese beiden Gleichungen sind nur vereinbar, wenn

$$\frac{k_1^2 - k_4^2}{k_1 k_4}\frac{\partial}{\partial A_1} + \frac{k_2^2 - k_4^2}{k_2 k_4}\frac{\partial}{\partial A_2} + \frac{k_3^2 - k_4^2}{k_3 k_4}\frac{\partial}{\partial A_3} = 0 \tag{24}$$

erfüllt ist, während sich die beiden Gleichungen (22) natürlich nicht beeinflussen. Die Nebenbedingung (24) ist offenbar unorganisch und auch nicht erfüllbar. Sie rührt aber auch nur von der nicht wesentlichen Darstellungsform (20) unserer Operatoren her und verschwindet, wenn wir uns auf bloße *Vertauschungsrelationen* für die a und b beschränken, die bekanntlich für die Durchführung der Theorie hinreichend sind, ohne die Darstellung (20) nach sich zu ziehen. Wir bilden also durch Elimination von A_4 und $\partial/\partial A_4$ mittels (23) die Feldstärken

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H} &= [\mathfrak{k}, -\gamma\nabla + \mathfrak{A}]e^{-ik_l x_l}, & \mathfrak{H}^* &= [\mathfrak{k}, \gamma\nabla + \mathfrak{A}]e^{ik_l x_l}, \\ \mathfrak{E} &= \frac{1}{k}[\mathfrak{H}\mathfrak{k}], & \mathfrak{E}^* &= \frac{1}{k}[\mathfrak{H}^*\mathfrak{k}]. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Dabei wurde

$$\frac{hc}{2\pi i}\frac{\Delta K}{k_4} = -\gamma \tag{26}$$

gesetzt und ein ∇-Operator im $\mathfrak{A}$-Raum eingeführt:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial A_1}, \quad \frac{\partial}{\partial A_2}, \quad \frac{\partial}{\partial A_3}. \tag{27}$$

Wir denken uns die hieraus zu berechnenden Vertauschungsrelationen dem Folgenden zugrunde gelegt, verzichten aber darauf, sie hinzuschreiben, da uns nichts weiter hindert, mit (20) weiterzuarbeiten, wenn wir nur (24) außer acht lassen.

§ 4. Eigenwerte und Eigenfunktionen des Feldes. Bei Zugrundelegung des Ausdrucks $\frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$ für die Energiedichte mit reellem $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ führt auch (25) auf eine Nullpunktsenergie. Es hindert nichts, wie gewöhnlich, die Theorie auch mit dieser unendlichen Konstanten durchzuführen, weil am Schluß nur Energie*differenzen* auftreten; es ist aber möglich, sich davon zu befreien, wenn man folgende Hypothese macht, der nichts entgegenzustehen scheint: $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{E}^*$ und $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{H}^*$ sind als selbständige Größen zu behandeln und die Energiedichte ist durch

$$\tfrac{1}{4}(\mathfrak{E}\,\mathfrak{E}^* + \mathfrak{H}\,\mathfrak{H}^*) \tag{28}$$

bzw. allgemein S_{ik} durch

$$S_{ik} = \tfrac{1}{2}\{F_{ir}F^*_{kr} - \delta_{ik}F_{rs}F^*_{rs}\} \tag{29}$$

zu ersetzen. Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist wegen der wegfallenden Mittelung hinzugefügt. Die Nullpunktsenergie läßt sich als eine Art von Vertauschungsgröße charakterisieren. Bildet man nämlich aus S_{ik} durch Vertauschung von F und F^* ein S'_{ik}, so ist

$$\int (S_{44} - S'_{44})\,dV = 4\sum_s \frac{h\nu_s}{2}.$$

Man wird sehen, daß der eine der Operatoren, nämlich (29), von Nullpunktsenergie frei ist.

Wir untersuchen nun das Eigenwertproblem

$$\left\{\tfrac{1}{4}\int (\mathfrak{E}\,\mathfrak{E}^* + \mathfrak{H}\mathfrak{H}^*)\,dV - E\right\} q = 0 \tag{30}$$

bzw., bei Aufteilung in Elementarbündel,

$$\left\{\frac{1}{2\,\Delta K_s}(\mathfrak{E}_s\mathfrak{E}^*_s + \mathfrak{H}_s\mathfrak{H}^*_s) - E_s\right\}\varphi^{(s)} = 0. \tag{31}$$

Wir lassen den Index s im folgenden fort, wenn es nicht auf ihn ankommt. Wie gewöhnlich, gilt auch für unsere Operatoren wegen $\mathfrak{E}, \mathfrak{H} \perp \mathfrak{k}$:

$$\mathfrak{E}\,\mathfrak{E}^* = \frac{1}{k^2}[\mathfrak{H}\,\mathfrak{k}][\mathfrak{H}^*\,\mathfrak{k}] = \mathfrak{H}\,\mathfrak{H}^*. \tag{32}$$

Mit Hilfe bekannter Vektorformeln berechnet man

$$\begin{aligned}\mathfrak{H}\,\mathfrak{H}^*\,\varphi &= k^2\{-\gamma^2\,\nabla\,\nabla + \mathfrak{A}^2 - 3\gamma\}\,\varphi \\ &\quad + \{\gamma^2(\mathfrak{k}\,\nabla)(\mathfrak{k}\,\nabla) - (\mathfrak{A}\,\mathfrak{k})^2 + k^2\gamma\}\,\varphi.\end{aligned} \tag{33}$$

Die erste Klammer ist einfach der Energieoperator eines räumlichen Oszillators und hat die Eigenfunktionen (unnormiert)

$$\left.\begin{aligned}\varphi_n &= e^{-\frac{\mathfrak{A}^2}{2\gamma}} H_\mu\left(\frac{A_1}{\sqrt{\gamma}}\right) H_\nu\left(\frac{A_2}{\sqrt{\gamma}}\right) H_\lambda\left(\frac{A_3}{\sqrt{\gamma}}\right), \\ &\mu + \nu + \lambda = n.\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Man beachte, daß γ wegen $k_4 = i\,\omega/c$ reell positiv ist. Die Eigenfunktionen sind also reell und verschwinden im Unendlichen in angemessener Weise. Dies ist der Grund, weshalb wir die Zerlegung (10) und nicht die komplexe gemacht haben. Wir bilden nun die allgemeine Lösung

$$\varphi_n = e^{-\frac{\mathfrak{A}^2}{2\gamma}} \sum_{\substack{\mu+\nu+\lambda \\ = n}} a_n(\mu, \nu, \lambda)\, H_\mu\, H_\nu\, H_\lambda \tag{35}$$

und gehen damit in den *ganzen* Ausdruck (33) ein. Dabei finden wir mit der bekannten Formel $H_n' = 2\,n\,H_{n-1}$:

$$\begin{aligned}\mathfrak{H}\,\mathfrak{H}^*\,\varphi_n &= 2\,n\,k^2\gamma\,\varphi_n + 4\,\gamma\,e^{-\frac{\mathfrak{A}^2}{2\gamma}}\Bigg\{\sum_{\substack{\mu+\nu+\lambda \\ = n-2}}\big(a_n(\mu+2,\nu,\lambda)(\mu+1)(\mu+2)\,k_1^2 \\ &\quad + 2\,a_n(\mu+1,\nu+1,\lambda)(\mu+1)(\nu+1)\,k_1 k_2 + \cdots\big) \\ &\quad - \frac{\mathfrak{k}\,\mathfrak{A}}{\sqrt{\gamma}}\sum_{\substack{\mu+\nu+\lambda \\ = n-1}}\big(a_n(\mu+1,\nu,\lambda)(\mu+1)\,k_1 + a_n(\mu,\nu+1,\lambda)(\nu+1)\,k_2 \\ &\quad + a_n(\mu,\nu,\lambda+1)(\lambda+1)\,k_3\big)\Bigg\}\cdot H_\mu\,H_\nu\,H_\lambda.\end{aligned} \tag{36}$$

Wir können hier das letzte Glied zu Null machen durch

$$a_n(\mu,\nu,\lambda) = C_n\frac{p_1^\mu\,p_2^\nu\,p_3^\lambda}{\mu!\,\nu!\,\lambda!}; \tag{37}$$

man findet

$$\begin{aligned}&a_n(\mu+1,\nu,\lambda)(\mu+1)\,k_1 + a_n(\mu,\nu+1,\lambda)(\nu+1)\,k_2 \\ &\quad + a_n(\mu,\nu,\lambda+1)(\lambda+1)\,k_3 = a_n(\mu,\nu,\lambda)\cdot\mathfrak{p}\,\mathfrak{k},\end{aligned} \tag{38}$$

und dieser Ausdruck verschwindet, wenn man festsetzt

$$\mathfrak{p} \perp \mathfrak{k}. \tag{39}$$

Hiermit verschwindet dann auch die *erste* Summe in (36) und man wird auf die Eigenwerte

$$E_n = 2\,n h\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3 \ldots \tag{40}$$

geführt [mit (31), (32) und (26)]. Unter $\mathfrak{p}$ kann ein *Einheits*vektor verstanden werden, denn der Betrag tritt in (35) als gemeinsamer Faktor $p^{\mu+\nu+\lambda} = p^n$ vor die Summe. Mit jedem Einheitsvektor $\mathfrak{k}$ gilt die leicht zu beweisende Formel

$$H_n\left(\frac{\mathfrak{k}\,\mathfrak{A}}{\sqrt{\gamma}}\right) = \sum_{\substack{\mu+\nu+\lambda \\ = n}} \frac{n!}{\mu!\,\nu!\,\lambda!}\, t_1^{\mu}\, t_2^{\nu}\, t_3^{\lambda}\, H_\mu\left(\frac{A_1}{\sqrt{\gamma}}\right) H_\nu\left(\frac{A_2}{\sqrt{\gamma}}\right) H_\lambda\left(\frac{A_3}{\sqrt{\gamma}}\right); \tag{41}$$

also ist einfach, mit $C_n = n!/\sqrt{2^n\,n!\,(\pi\gamma)^{3/2}}$,

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{2^n\,n!\,(\pi\gamma)^{3/2}}}\, e^{-\frac{\mathfrak{A}^2}{2\gamma}}\, H_n\left(\frac{\mathfrak{p}\,\mathfrak{A}}{\sqrt{\gamma}}\right). \tag{42}$$

Dabei haben wir gleich die Normierung auf 1 vorgenommen:

$$\iiint \varphi_m\,\varphi_n\,dA_1\,dA_2\,dA_3 = \delta_{m\,n}. \tag{43}$$

Es existiert noch eine zweite Reihe von Lösungen, die mindestens statistisch für die von uns durchweg angenommene Zählung (6) der Freiheitsgrade bedeutungsvoll ist. Verlangt man nicht das Verschwinden, sondern bloß die Konstanz von (38), so ergibt (36)

$$\mathfrak{H}\,\mathfrak{H}^*\,\varphi_n = 2\,n\,k^2\,\gamma\,\varphi_n$$
$$+\ 4\gamma\, e^{-\frac{\mathfrak{A}^2}{2\gamma}}\,\frac{C_n}{(n-1)!}\,(\mathfrak{p}\,\mathfrak{k})\left\{(\mathfrak{p}\,\mathfrak{k})\,(n-1)\,H_{n-2}\left(\frac{\mathfrak{p}\,\mathfrak{A}}{\sqrt{\gamma}}\right) - \frac{\mathfrak{k}\,\mathfrak{A}}{\sqrt{\gamma}}\,H_{n-1}\left(\frac{\mathfrak{p}\,\mathfrak{A}}{\sqrt{\gamma}}\right)\right\}$$

und hier reduziert sich der zweite Term, wenn man

$$\mathfrak{p} \parallel \mathfrak{k} \tag{44}$$

setzt, nach der Rekursionsformel der H-Polynome auf

$$-2\gamma\, e^{-\frac{\mathfrak{A}^2}{2\gamma}}\,\frac{C_n}{(n-1)!}\,k^2\,H_n = -2\gamma\,n\,k^2\,\varphi_n.$$

Das gibt $\mathfrak{H}\,\mathfrak{H}^*\,\varphi_n = 0$ und damit

$$E_n = 0 \tag{45}$$

für alle n, mit den Eigenfunktionen

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{2^n\,n!\,(\pi\gamma)^{3/2}}}\, e^{-\frac{\mathfrak{A}^2}{2\gamma}}\, H_n\left(\frac{\mathfrak{s}\,\mathfrak{A}}{\sqrt{\gamma}}\right), \tag{46}$$

wo $\mathfrak{s}$ jetzt ein Einheitsvektor *parallel* dem Strahl ist. Wir wollen uns aber in dieser Arbeit nur mit den Eigenfunktionen (42) befassen. Es ist dort ganz von selbst ein Vektor $\mathfrak{p}$ in der Normalebene des Strahlenbündels aufgetreten, der, wie man sehen wird, die Rolle des fehlenden *Polarisationsvektors* übernimmt. Man wird auch sehen, daß die Besetzung des Bündels mit ganzzahligen Vielfachen von *zwei* Quanten in Verbindung mit der Ww.-Energie (18) gerade zum richtigen Energieaustausch führt.

§ 5. Ansatz und Lösung der Wechselwirkungsgleichungen. Wir fügen die Vierervektoren der Ww.-Energie $\sum_s T_k^s$ und der Feldenergie

$$\sum_s I_k^s = \frac{1}{i}\int S_{k4}\, dV$$

den Impuls-Energiegrößen des Elektrons einfach hinzu, indem wir uns von der Vorstellung leiten lassen, daß die Diracschen Gleichungen nicht eine besondere Eigenschaft des Elektrons aussprechen, sondern eine bloße Formulierung der Relativitätskinematik bilden, der sich die Lichtquanten ebenso fügen müssen. Wir behalten dabei die Koordinaten x_1, x_2, x_3, $x_4 = ict$ bei und setzen $p_4 = ip_0 = \frac{\hbar}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_4}$, usw., $A_4 = iA_0$. Von den Diracschen Gleichungen lautet dann z. B. die erste explizit

$$\left.\begin{aligned} &-i\Big(p_4 + \frac{e}{c}A_4 + \frac{e}{c}\sum_s T_4^s + \frac{1}{c}\sum_s I_4^s\Big)\psi_{\mathrm{I}}, \\ &+\Big(p_1 + \frac{e}{c}A_1 + \frac{e}{c}\sum_s T_1^s + \frac{1}{c}\sum_s I_1^s\Big)\psi_{\mathrm{IV}}, \\ &-i\Big(p_2 + \frac{e}{c}A_2 + \frac{e}{c}\sum_s T_2^s + \frac{1}{c}\sum_s I_2^s\Big)\psi_{\mathrm{IV}}, \\ &+\Big(p_3 + \frac{e}{c}A_3 + \frac{e}{c}\sum_s T_3^s + \frac{1}{c}\sum_s I_3^s\Big)\psi_{\mathrm{III}} + imc\,\psi_{\mathrm{I}} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (47)$$

Wir denken uns als erste Näherung das Atomproblem mit den vorgegebenen $A_1 \ldots A_4$ gelöst und die Eigenfunktionen ψ_K, $K = 1 \ldots 4$ aufgefunden; dann bilden wir die Lösungen*

$$\psi_K = \sum_n a_n\, \psi_{K_n}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}E_n t},$$

$$a_n = a_n(t),$$

* C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.

multiplizieren (47) und die übrigen Gleichungen mit $\psi_{\mathrm{I}}^* \dots \psi_{\mathrm{IV}}^*$, addieren und integrieren. Dabei verbinden sich die T^s und I^s mit den *Stromkomponenten*

$$s_1 = \frac{i_1}{c} = e\{\psi_{\mathrm{IV}}\psi_{\mathrm{I}}^* + \psi_{\mathrm{III}}\psi_{\mathrm{II}}^* + \psi_{\mathrm{II}}\psi_{\mathrm{III}}^* + \psi_{\mathrm{I}}\psi_{\mathrm{IV}}^*\}$$

usw.

und es erscheint, in Vektorform,

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a_m}{\partial t} + \sum_{sn} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t}\int T_4^s a_n s_4^{nm}\,d\tau - i\sum_s I_4^s a_m$$
$$+ \sum_{sn} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t}\int \mathfrak{T}\, a_n \mathfrak{f}^{nm}\,d\tau$$
$$+ \sum_{sn}\left(\mathfrak{I}^s, \frac{\mathfrak{v}^{nm}}{c}\right)\cdot a_n e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t} = 0. \qquad (48)$$

Dabei ist $\mathfrak{v}^{nm}$ die Geschwindigkeitsmatrix. Als zweite Näherung ergibt sich aus erstem und drittem Term

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a_m}{\partial t} + \sum_s S_{44}^s \Delta V_s a_m = 0$$

mit den Eigenfunktionen (42) und den Eigenwerten (40). Damit bilden wir

$$a_m = \sum_{n_1 n_2 \dots} b_m(n_1, n_2 \dots)\prod_s \varphi_{n_s}^{(s)} e^{\frac{2\pi i}{h}\cdot 2 n_s h \nu_s t}. \qquad (49)$$

Der Index s an ψ_{n_s} soll besonders auf den Vektor $\mathfrak{p}^s$ hinweisen. Über das Azimut von $\mathfrak{p}^s$ ist nicht zu integrieren, weil die Gleichung keine Bestimmung eines davon abhängigen Faktors ermöglicht; sondern die $\mathfrak{p}^s$ sind als *gegeben* zu betrachten. Aus der Orthogonalität der $\varphi_{n_s}^{(s)}$ mit bestimmten $\mathfrak{p}^s$ und mit den Formeln

$$\left.\begin{aligned}\int \varphi_m \quad (\gamma\nabla + \mathfrak{A})\,\varphi_n\,dA &= \sqrt{2\gamma(m+1)}\,\mathfrak{p} \quad \text{für } n = m+1\\ \int \varphi_m\,(-\gamma\nabla + \mathfrak{A})\,\varphi_n\,dA &= \sqrt{2\gamma m}\,\mathfrak{p} \quad \text{für } n = m-1\end{aligned}\right\}\ \text{sonst} = 0,$$
$$dA = dA_1\,dA_2\,dA_3$$

folgt dann

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{b}_m(N_1 N_2 \dots N_s \dots)$$
$$+\sum_{ns}\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2}\sqrt{N_s}\,b_n(N_1 \dots N_s - 1 \dots)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m + h\nu_s)t}\int e^{-i\mathfrak{k}^s\tau}(\mathfrak{p}^s\mathfrak{f}^{nm})\,d\tau$$
$$+\sum\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2}\sqrt{N_s+1}\,b_n(N_1 \dots N_s + 1 \dots)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m - h\nu_s)t}\int e^{i\mathfrak{k}^s\tau}(\mathfrak{p}^s\mathfrak{f}^{nm})\,d\tau = 0. \qquad (50)$$

Dabei sind, worauf in der Einleitung hingedeutet wurde, das mit (23) umgeformte Glied mit T_4^s wegen $\mathfrak{p}^s \mathfrak{k}^s = 0$ und das letzte Glied in (48), das einen Beitrag

$$\sum_{sn} b_n (N_1 N_2 \cdots N_s \cdots) \cdot 2 N_s h \nu_s \left(\mathfrak{s}^s \frac{\mathfrak{v}^{nm}}{c} \right) e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m) t}$$

ergibt, durch die Summation über die Richtungen des Strahlvektors $\mathfrak{s}^s$ verschwunden. Man beachte ferner, daß statt der in (49) auftretenden *Doppel*quanten $2 N_s h \nu_s$ durch das Zusammenwirken mit dem in T^s steckenden $h \nu^s$ in (50) nur *Einfach*quanten erscheinen, so daß Säkularglieder in b, d. h. Quantensprünge, nur für

$$h \nu^s = E_n - E_m \tag{51}$$

zustande kommen. Die Gleichung (50) ist ganz gleichgebaut wie die von Oppenheimer und Waller, wenn man den bisher unbestimmt gebliebenen Einheitsvektor $\mathfrak{p}^s$, der jedem Quantenbündel in seiner Normalebene zugeordnet ist, als seine *Polarisationsrichtung* betrachtet. Um zur Übereinstimmung zu kommen, muß man allerdings unter den E die bisher nur für Zwischenzustände angenommenen *negativen* Eigenwerte des Atoms verstehen. Zur genaueren Diskussion dieser Erscheinung dürfte aber das Lösungssystem (46) heranzuziehen sein.

Jena, Theoretisch-physikalisches Seminar der Universität.

Anmerkung bei der Korrektur: Eine genaue und ausführliche Darstellung der Diracschen Theorie in dem in § 2 angedeuteten Sinne, in der die Wechselwirkungsenergie korrekt formuliert wird, hat E. Fermi in den soeben erscheinenden Annales de l'institut Henri Poincaré **1**, 53, 1920 (Nr. 1) gegeben.

Coimbra (Portugal), Laboratorio de Fisica da Universidad.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Untersuchungen über die negative Stickstoffbande 3914 Å mit Elektronenstoß.

Von **Axel E. Lindh**, zurzeit in Utrecht.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1930.)

Die negative Stickstoffbande 3914 Å wird durch Elektronenstoß angeregt, und durch Intensitätsmessungen von den *R*-Linien wird gezeigt, daß die Anfangsrotationsterme nach dem Boltzmannschen Gesetz verteilt sind. Die Intensität des Bandenkopfs derselben Bande in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit wird untersucht, und in Zusammenhang mit diesen Messungen werden die Resultate einer Berechnung des Wirkungsquerschnitts in Stickstoff mitgeteilt.

Wie bekannt, ist es möglich, durch Intensitätsmessungen in den Bandenlinien zu entscheiden, ob die Rotationsterme nach dem Boltzmannschen Gesetz verteilt sind, und, wenn dies der Fall ist, die Gastemperatur zu berechnen. Untersuchungen dieser Art wurden zuerst von Ornstein und v. Wijk in dem negativen Bandenspektrum von Stickstoff* und in den Bandenspektren von AlO und CN** vorgenommen. Die Untersuchungen über das Bandenspektrum des Stickstoffs wurden kürzlich von v. Wijk durch*** seine Untersuchungen über die negative Bande 3914 Å und die positive Bande 3371 Å ergänzt. In sämtlichen Fällen konnte eine Boltzmannverteilung festgestellt und die Gastemperatur berechnet werden. In diesen Untersuchungen über das Stickstoffspektrum wurde im ersten Falle als Lichtquelle eine Entladungsröhre mit Hohlkathode benutzt, im letzten eine Röhre mit Glühkathode. Da es von Interesse sein kann, die Verhältnisse zu untersuchen, wenn das Stickstoffbandenspektrum mit Elektronen bestimmter Geschwindigkeit angeregt wird, habe ich auf den Vorschlag von Herrn Prof. Ornstein in seinem Institut eine solche Untersuchung über die negative Stickstoffbande 3914 Å angefangen, von welcher Untersuchung die vorläufigen Resultate im folgenden mitgeteilt werden. Im Zusammenhang mit diesen Messungen wurde auch die Intensität des Bandenkopfs der erwähnten Bande in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit untersucht.

---

* L. S. Ornstein u. W. R. v. Wijk, ZS. f. Phys. **49**, 315, 1928.
** L. S. Ornstein u. W. R. v. Wijk, Proc. Amsterdam **33**, Nr. 1, 1930.
*** W. R. v. Wijk, ZS. f. Phys. **59**, 313, 1930.

Bei den Messungen wurde eine Röhre von der im Utrechter Institut für Elektronenstoßversuche üblichen Form benutzt. Wie die Röhre gebaut ist, zeigt Fig. 1. Der feldfreie Raum wird von einem Nickelzylinder begrenzt, der vorn mit einer spaltförmigen Öffnung 3×15 mm² versehen ist. Um das Durchgreifen der elektrischen Kraftlinien zu vermindern, wurde der Zylinder mit einem dünnen Metalldraht umwickelt, wodurch die Öffnung in Abteilungen von $1^1/_2$ mm Höhe geteilt wurde. Als Elektronenquelle diente eine mit Bariumoxyd präparierte Pt-Spirale. Vor dem Füllen mit reinem Stickstoff, 0,1 mm Druck, wurde die Röhre mehrere Stunden

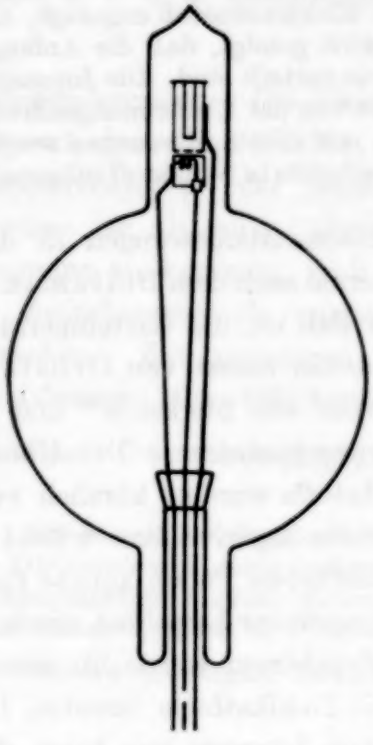


Fig. 1.

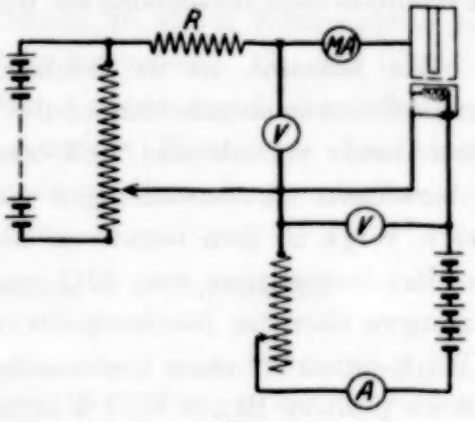


Fig. 2.

bei etwa 400° C evakuiert und die Metallteile sorgfältig durch Elektronenbombardement entgast. Die bei der Untersuchung benutzte Schaltung ist in Fig. 2 schematisch gezeichnet. Der Widerstand R wurde benutzt, um das Milliamperemeter gegen einen eventuellen Kurzschluß in der Entladungsröhre zu schützen. Die Spannung war auf $1^0/_{00}$ konstant und wurde der Akkumulatorenbatterie des Instituts entnommen. Die Aufnahmen wurden mit einem lichtstarken Doppelprismenspektrographen mit Quarzoptik gemacht, wobei die spaltförmige Öffnung des Nickelzylinders mit Hilfe einer achromatischen Linsenkombination aus Flußspat und Quarz auf den Spektrographenspalt projiziert wurde. Die für die Intensitäts-

messung nötigen Intensitätsmarken wurden nach der Methode der Spaltbreitevariation hergestellt, wobei als Lichtquelle eine bei konstanter Spannung brennende Wolframspirallampe benutzt wurde. Das Photometrieren wurde mit einem der Mollschen Mikrophotometer des Instituts ausgeführt.

Für die Untersuchung der Boltzmannschen Verteilung wurde die Bande 3914 Å bei zwei verschiedenen Spannungen, 150 und 175 Volt, aufgenommen und bei jeder Spannung für zwei verschiedene Stromstärken, 0,16 und 0,26 mA. Beim Photometrieren wurde die Bande an zwei verschiedenen Stellen durchphotometriert und für die Intensitätsbestimmung nur die stärkeren Linien des R-Zweigs benutzt. Die gemessenen Werte

Tabelle 1.

Linie R_p	Intensität J		$\frac{J}{p}$	
	a	b	a	b
	150 Volt, 0,26 mA.			
R_5	22,6	19,6	4,52	3,92
R_7	29,5	23,5	4,21	3,36
R_9	31,6	26,2	3,51	2,91
R_{11}	31,0	24,7	2,82	2,25
R_{13}	27,7	22,7	2,13	1,75
R_{15}	23,7	19,3	1,58	1,29
R_{17}	18,9	15,6	1,11	0,92
	150 Volt, 0,16 mA.			
R_5	15,3	13,5	3,06	2,70
R_7	19,0	16,7	2,71	2,39
R_9	20,3	18,0	2,26	2,00
R_{11}	20,0	17,2	1,82	1,56
R_{13}	18,0	15,6	1,38	1,20
R_{15}	15,7	13,5	1,05	0,90
R_{17}	13,0	11,8	0,77	0,69
	175 Volt, 0,26 mA.			
R_5	19,7	17,7	3,94	3,54
R_7	24,5	22,0	3,50	3,14
R_9	26,3	24,5	2,92	2,72
R_{11}	25,8	23,8	2,35	2,16
R_{13}	23,5	21,5	1,81	1,65
R_{15}	20,5	18,5	1,37	1,23
R_{17}	16,7	15,5	0,98	0,91
	175 Volt, 0,16 mA.			
R_5	14,6	12,9	2,92	2,58
R_7	17,5	15,8	2,50	2,26
R_9	18,5	17,1	2,06	1,90
R_{11}	18,5	16,8	1,68	1,53
R_{13}	17,3	15,8	1,33	1,22
R_{15}	15,0	14,0	1,00	0,94
R_{17}	12,8	12,1	0,75	0,71

der Intensität sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bezeichnet man mit p die Rotationsquantenzahl der Ausgangsterme des R-Zweigs (Übergang $p \to p-1$), so ist die Intensität der p-ten Linie R_p durch p dividiert proportional dem Ausdruck

$$e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 J} p(p+1)\cdot\frac{1}{k\cdot T}},$$

wo h die Plancksche Konstante bezeichnet, J das Trägheitsmoment, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Stellt

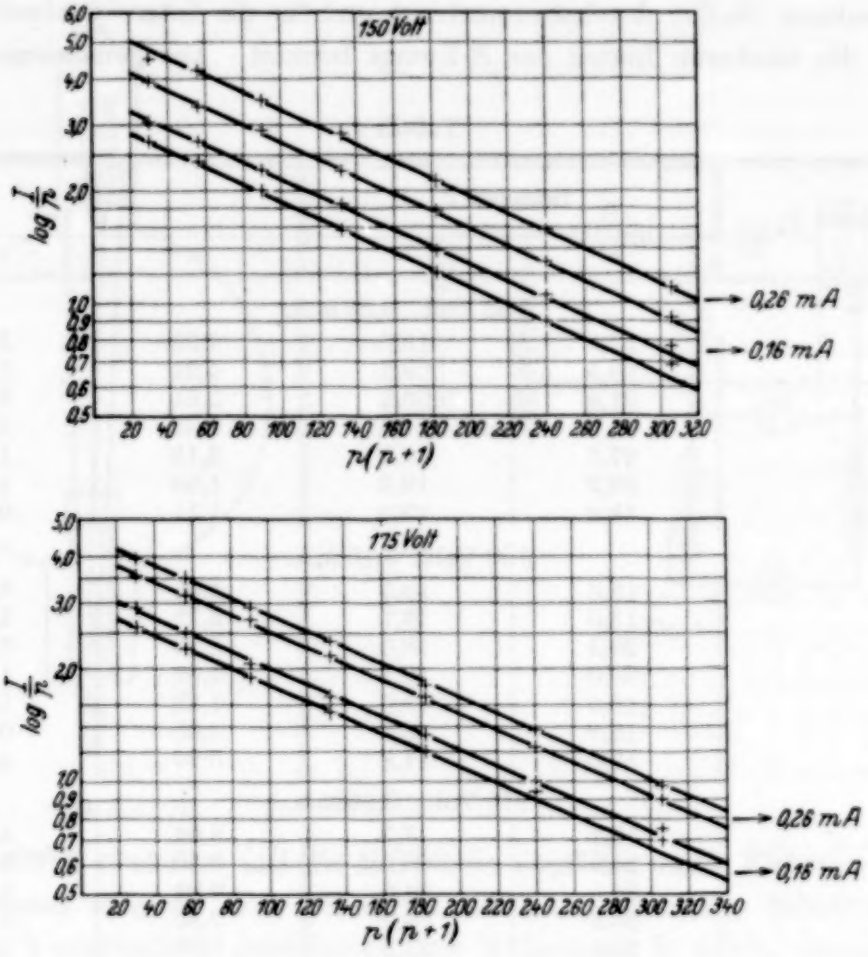


Fig. 3.

man also den Logarithmus von $\frac{\text{Int.}\,(R_p)}{p}$ als Funktion von $p\,(p+1)$ dar, so bekommt man, wenn eine Boltzmannverteilung vorliegt, eine gerade Linie, im vorliegenden Falle also zwei parallele Linien für jede Spannung und Stromstärke. Die so erhaltenen Linienpaare sind in Fig. 3 dargestellt, und wie ersichtlich ist, sind die beiden Linien in jedem Paar ziemlich genau

parallel. Die Berechnung der entsprechenden Temperaturen, wobei als Wert des Trägheitsmoments von N_2^+ $1{,}34 \cdot 10^{-39}$ g/cm²* benutzt wurde, ergab die folgenden Werte:

Spannung	Stromstärke	Temperatur
150 Volt	0,16 mA	551° abs.
	0,26	556
175	0,16	596
	0,26	586

Mit denselben Versuchsanordnungen wurde die Intensität des Bandenkopfs von 3914 Å als Funktion der Elektronengeschwindigkeit untersucht. Die Aufnahmen wurden bei einer und derselben Stromstärke, 0,30 mA, gemacht und bei verschiedenen Spannungen in einem Intervall von 30 bis 350 Volt. Die Anregungsspannung der betreffenden Bande

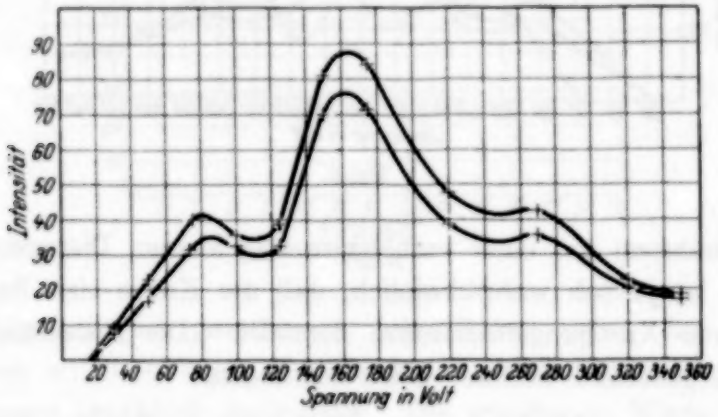


Fig. 4.

liegt bei 17 bis 18 Volt**. Die bei den verschiedenen Spannungen aufgenommenen Bandenköpfe wurden an zwei verschiedenen Stellen *a* und *b* photometriert, welche mit zwei Punkten im leuchtenden Gas im Nickelzylinder korrespondierten, die 4,5 mm voneinander entfernt waren. In Tabelle 2 sind die Resultate der Intensitätsmessungen zusammengestellt und Fig. 4 gibt eine graphische Darstellung der Intensität als Funktion der Elektronengeschwindigkeit. Fig. 5 stellt die Intensität durch die Stromstärke dividiert als Funktion der Elektronengeschwindigkeit dar. Aus den graphischen Darstellungen geht hervor, daß drei Maxima vorhanden sind, das dritte Maximum ist jedoch etwas unsicher, da die Messungen

* L. S. Ornstein u. W. R. v. Wijk, ZS. f. Phys. **49**, 315, 1928.

** R. Suhrmann, Ionisierungs- und Anregungsspannungen, Berlin 1925, S. 31.

Tabelle 2.

	Spannung in Volt										
	30	50	75	100	125	150	175	220	270	320	350
J_a . .	9,4	23,0	40,0	35,5	39,0	81,0	84,0	47,5	42,3	22,7	18,3
J_b . .	7,9	16,8	31,5	32,5	32,5	70,0	71,4	38,4	35,4	21,2	17,7

hier mit größeren Spannungsintervallen gemacht sind. Die Lagen der verschiedenen Punkte sprechen jedoch dafür, daß es die wahrscheinlichste Form der Kurve ist. Die Frage, wie die drei Maxima erklärt werden sollen, ist durch diese ersten orientierenden Messungen schwer zu beantworten,

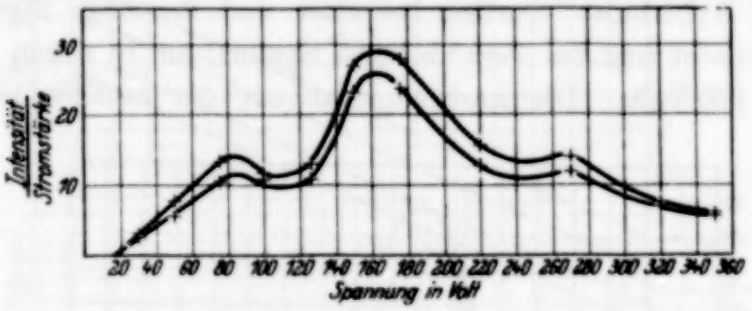


Fig. 5.

da die Aufnahmen mit einer verhältnismäßig kleinen Dispersion gemacht wurden, es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Kurve eine Superposition von mehreren Anregungsfunktionen darstellt. Die Entscheidung dieser Frage ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Wegen des gut sichtbaren Intensitätsabfalls im leuchtenden Stickstoff im feldfreien Raume lag es auf der Hand, zu untersuchen, welche Werte aus einer optischen Bestimmung des Wirkungsquerschnitts* in Stickstoff abgeleitet werden können. Für diesen Zweck wurden die Bandenköpfe an noch zwei Stellen photometriert, wodurch die Intensität in vier vertikal übereinanderliegenden Punkten in Stickstoff ermittelt werden konnte. Für die Intensitätsverminderung eines Bündels paralleler Elektronenstrahlen gilt wie bekannt:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}},$$

wo x die Weglänge bezeichnet und λ die freie Weglänge der Elektronen ist. Setzt man $i \sim J$, wo J die Intensität im korrespondierenden Punkt im leuchtenden Stickstoff bezeichnet, so bekommt man für das Intensitäts-

* L. S. Ornstein u. W. Elenbaas, ZS. f. Phys. **59**. 306, 1930.

verhältnis in zwei verschiedenen Punkten a und b, die einen Abstand $x_{a,b}$ voneinander haben:

$$\frac{J_a}{J_b} = e^{\frac{x_{a,b}}{\lambda}}.$$

Die Berechnung von $1/\lambda$ wurde so ausgeführt, daß die Logarithmen der Intensitäten J_a, J_b, J_c und J_d in den Punkten a, b, c und d gegen den Abstand dieser Punkte von a aufgetragen wurden; durch die so erhaltenen Punkte wurde eine gerade Linie gelegt und aus der Neigung der Linie $1/\lambda$ berechnet. Da der Druck gleich 0,1 mm war, ergibt sich die Querschnittssumme w der Atome in 1 cm³ von 1 mm Druck aus $w = 10/\lambda$.

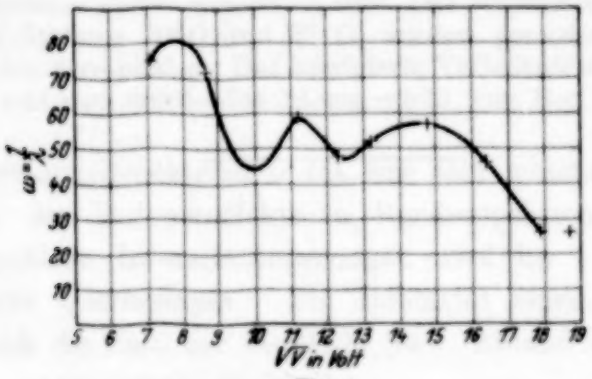


Fig. 6.

Tabelle 3 enthält die gemessenen Intensitäten nebst den berechneten Werten von w; diese Werte sind in Fig. 6 als Funktion der Wurzel aus der Spannung graphisch dargestellt. Die erhaltenen Werte zeigen keine Übereinstimmung mit den von Ramsauer* und Brode** gefundenen, sie sind durchgehend zu klein. Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß die benutzte Versuchsanordnung für Messungen dieser Art nicht geeignet ist, und es ist zu vermuten, daß im oberen Teil des für diese Messungen zu

Tabelle 3.

	Spannung in Volt									
	50	75	100	125	150	175	220	270	320	350
J_a	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
J_b	73,0	78,8	91,6	83,3	86,5	85,0	80,8	83,7	93,4	96,7
J_c	55,7	48,5	61,2	56,4	62,7	61,3	62,1	69,3	77,1	75,4
J_d	50,4	55,5	65,4	60,3	63,6	62,2	63,8	65,3	77,1	73,8
ω cm²/cm³ .	7,5	7,2	4,4	5,9	4,8	5,2	5,7	4,6	2,6	2,6

* C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **19**, 345, 1922.
** R. B. Brode, Phys. Rev. **25**, 636, 1925.

kurzen feldfreien Raumes sekundäre Effekte auftreten, z. B. durch Reflexion der Elektronen an den Wänden des Nickelzylinders, die störend einwirken.

Dem Direktor des Utrechter Instituts, Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein, sage ich meinen herzlichsten Dank sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für das freundliche Entgegenkommen, das er mir während meines Studienaufenthalts als Universitätsstipendiat in seinem Institut gezeigt hat. Herrn Assistent Dr. W. R. v. Wijk danke ich ebenfalls für wertvolle Hilfe bei der Arbeit.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Bestimmung des Isotopenverhältnisses durch Intensitätsmessungen im Bormonoxyd-Spektrum.

Von **A. Elliott** in Utrecht.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1930.)

Es werden die Korrektionen diskutiert, die bei der Berechnung des Isotopenverhältnisses von Molekülen anzubringen sind, wenn dies aus Intensitätsverhältnissen ihrer Bandenspektren bestimmt wird. Es wird gezeigt, daß die Korrektionen in bestimmten Fällen wesentlich sind. Das Intensitätsverhältnis analoger Banden des β-Systems $B^{10}O$ und $B^{11}O$ wurden gemessen; es ist für verschiedene Banden verschieden. Das korrigierte Verhältnis dagegen ist konstant, und aus ihm wurde das Atomgewicht von Bor berechnet.

Das Bormonoxydspektrum bietet eine sehr günstige Gelegenheit zur Untersuchung des Isotopeneffekts in Bandenspektren; über zu diesem Zwecke ausgeführte Intensitätsmessungen wird im folgenden berichtet.

Theoretische Überlegungen. Die Intensität einer Spektrallinie wird bestimmt durch die Zahl der Moleküle (bzw. Atome) im Anfangszustand und die Übergangswahrscheinlichkeit.

Da die Energieunterschiede korrespondierender Zustände von Isotopenmolekülen stets gering sind, ist es klar, daß für die Intensitätsverhältnisse von Isotopenlinien im wesentlichen das Isotopenverhältnis maßgebend ist. Dennoch ist es von Interesse, zu untersuchen, inwieweit die Masse auf die beiden genannten Faktoren von Einfluß ist.

Verschiedene Eigenschaften des Moleküls (z. B. die Anregungswahrscheinlichkeit) können als Funktion der Schwingungsenergie dargestellt werden. Diese Eigenschaften werden im allgemeinen in Isotopenmolekülen für den gleichen Quantenzustand verschiedene Werte haben, und es handelt sich nun um die Bestimmung dieser Werte. Hierzu machen wir die Annahme, daß die betrachteten Eigenschaften für verschiedene Isotopen dieselbe Funktion der Schwingungsenergien sind. Diese Annahme liegt sehr nahe, da die potentielle Energie bei Isotopenmolekülen die gleiche Funktion des Kernabstandes ist. Die Energiewerte der Quantenzustände aber sind verschieden für die Isotopen, und gerade diese (verschiedenen) Werte sind es, die in die Beziehung, die die gesuchten Größen als Funktion der Schwingungsenergie ausdrückt, eingehen. Mit anderen Worten, wenn wir eine der gesuchten Größen als Funktion der Schwingungsenergien für ein

Isotop auftragen, dann erhalten wir die Werte dieser Größe für andere Isotopen direkt durch Ablesung bei den entsprechenden Werten der Schwingungsenergien in der Kurve.

Bandenintensitäten. Wir betrachten die Schwingungsübergänge innerhalb eines mit einem bestimmten Elektronensprung verknüpften Bandensystems und vernachlässigen zunächst die Rotation.

Im Falle von Temperaturgleichgewicht sind die Besetzungszahlen der verschiedenen Niveaus proportional dem Boltzmannfaktor $e^{-\frac{E_v}{kT}}$ (E_v = Schwingungsenergie, k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur). Bedeutet p die Übergangswahrscheinlichkeit, so ist die Intensität einer Bande

$$I = \nu^4 A p e^{-\frac{E_v}{kT}}, \tag{1}$$

wobei A proportional der Gesamtzahl der Moleküle der betreffenden Sorte ist. Für zwei Isotopenmoleküle wird das Intensitätsverhältnis

$$\frac{I}{I^i} = \frac{\nu^4}{\nu^{i4}} \frac{A}{A^i} \frac{p}{p^i} e^{\frac{E_v^i - E_v}{kT}}. \tag{2}$$

Drücken wir E_v in Wellenzahlen aus, so wird der Ausdruck

$$\frac{I}{I^i} = \frac{\nu^4}{\nu^{i4}} \frac{A}{A^i} \frac{p}{p^i} e^{\frac{E_v^i - E_v}{0{,}7\,T}}. \tag{3}$$

In Banden, die bei höherer Temperatur emittiert werden (z. B. Banden im Bogen), wird der Exponentialfaktor im allgemeinen nicht wesentlich von Eins abweichen. In Banden bei niedriger Temperatur hingegen kann dieser Faktor bedeutenden Einfluß auf das Intensitätsverhältnis haben.

Herrscht kein Temperaturgleichgewicht, so folgt die Verteilung über die Zustände nicht dem Boltzmannschen Gesetz, es kann aber vermutet werden, daß sie durch die Schwingungsenergien allein bestimmt ist; wir setzen voraus, daß sie für verschiedene Isotopen die gleiche Funktion der Schwingungsenergien ist. In diesem Falle wird

$$\frac{I}{I^i} = \frac{\nu^4}{\nu^{i4}} \frac{A}{A^i} \frac{p}{p^i} \frac{f(E_v)}{f(E_v^i)}. \tag{4}$$

Es hängt von der Form der Funktion $f(E_v)$ und von den Werten von E_v und E_v^i ab, ob der Quotient wesentlich von Eins abweicht. Besonders bei Anregung durch aktiven Stickstoff scheint es, daß dieser Faktor einen beträchtlichen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis haben kann. Die später zu besprechenden Ergebnisse über das Intensitätsverhältnis der

Isotopenlinien im BO-Spektrum, die im folgenden mitgeteilt werden, bestätigen diese Vermutung.

Es ist nun die Möglichkeit einer Abhängigkeit von p von der Kernmasse zu untersuchen. Zunächst ist eine solche nicht wahrscheinlich, es ist jedoch zu beachten, daß die Übergangswahrscheinlichkeit von der Energie der hier in Betracht kommenden Niveaus abhängt.

Tragen wir die Intensitäten für einen v''-Bandenzug (d. h. $v' = \text{const}$) als Funktion von E''_v (Fig. 3) auf, so haben wir im allgemeinen nach der Condonschen Theorie zwei Intensitätsmaxima zu erwarten; da alle Übergänge von demselben Niveau ausgehen, sind die Ordinaten den Übergangswahrscheinlichkeiten p proportional. Wenn wir wieder annehmen, daß diese Kurve für beide Isotopen die gleiche wäre, falls beide gleiche obere Niveaus hätten, so würden dann die p-Werte durch die Ordinaten bei den betreffenden Werten der Schwingungsenergien gegeben sein (diese Energiewerte sind in der Figur durch ausgezogene und punktierte Linien entsprechend den beiden Isotopen dargestellt). Es ist klar, daß für größere Werte von E''_v und in einem steilen Teil der Kurve die p-Werte für die Isotopen merklich verschieden sein können. In Wirklichkeit sind nun auch die oberen Niveaus verschieden. Wir haben daher eine ganze Schar von p-Kurven, deren jede einem bestimmten oberen Zustand eines Isotops entspricht, zu betrachten und gewinnen so eine Vorstellung von der Abhängigkeit der Kurve von der Schwingungsenergie im oberen Zustand. Nehmen wir wieder an, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Isotopen die gleichen Funktionen von Anfangs- und Endenergie sind (wobei diese Energien selbst verschieden sind), so können wir zunächst die Kurve zeichnen, die dem zugehörigen oberen Zustand des zweiten Isotops entspricht, und erhalten dann durch Einsetzen seiner Energiewerte für den unteren Zustand die Übergangswahrscheinlichkeit für dieses zweite Isotop.

Ob die p-Werte für die beiden Isotopen sich wesentlich unterscheiden, wird von dem Energieunterschied und der Form der p-Kurven abhängen, und es scheint daher unmöglich, allgemeine Schlüsse zu ziehen.

Wie aus dem folgenden hervorgehoben wird, bestätigen die experimentellen Ergebnisse jedoch diese Theorie nicht.

Was die Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Rotationszustände betrifft, so gelten hier dieselben Überlegungen wie im Falle der Schwingungsenergien; die verschiedenen Energien der beiden Isotopen haben einen Konzentrationsunterschied zur Folge, der wiederum (bei Temperaturgleichgewicht) durch einen Boltzmannfaktor gegeben ist [siehe

Gleichung (3)]. Hier sind allerdings die Energieunterschiede im allgemeinen kleiner als die der Schwingungsenergien, und der Effekt ist wahrscheinlich immer zu vernachlässigen. Beim Fehlen von Temperaturgleichgewicht kann ein kleiner Unterschied erwartet werden, der aber ebenfalls kaum zu beobachten sein dürfte. Bei den Bormonoxydbanden, wo die Energiedifferenzen der beiden Isotopen verhältnismäßig groß sind, sollte dieser Effekt, wenn er existiert, vielleicht meßbar sein, aber, wie später gezeigt werden wird, ist so ein Effekt nicht gefunden worden.

Da die Übergangswahrscheinlichkeiten für einen Übergang zwischen zwei Rotationszuständen der größeren der beiden in Frage kommenden Rotationsquantenzahlen proportional sind, sind diese für die beiden Isotopen gleich.

Die Versuche. Es gibt zwei Methoden zur Anregung des Bormonoxydspektrums: der Kohlebogen mit Boroxyd auf den Polen und aktiver Stickstoff (mit einer Spur von Sauerstoff), durch den Bortrichloriddampf geleitet wird. Bei der ersten Methode hat man es mit einer viel höheren Temperatur zu tun als bei der zweiten, und die Rotationsstruktur ist daher bei ihr stärker entwickelt. Das durch die zweite Methode hervorgebrachte Spektrum ist viel einfacher, und Linien beider Isotopen können leichter unterschieden werden; auch ihre Intensitäten unterliegen viel weniger Störungen durch Überlagerung anderer Bandenlinien.

Diese Überlegungen führen zur Wahl des aktiven Stickstoffs für die Anregung der Bormonoxydbanden beim Messen des Isotopenverhältnisses. Die Methode, die von Mulliken*, Jevons** und Jenkins*** beschrieben worden ist, wurde von uns nur in unwesentlichen Punkten geändert. Die starken BO-Banden 2 bis 5 und 2 bis 6 des β-Systems wurden nach dreistündiger Belichtungszeit erhalten, für die anderen Banden dagegen waren Expositionszeiten bis zu zwölf Stunden notwendig. Um die notwendige Temperaturkonstanz während der Aufnahme zu erreichen, war der Spektrograph vollständig in Watte eingepackt. Die Zimmertemperatur wurde durch einen kleinen elektrischen Radiator reguliert, der auf 0,5° C konstant zu halten war. Die Temperatur des Prismas blieb dann genügend konstant, um scharfe Spektrallinien zu geben.

Photographische Technik. Die Schwärzung der Linien wurde mit einem Mollschen Mikrophotometer gemessen; mit dem gleichen Spektrographen wurden auch die Schwärzungsmarken aufgenommen. Die Banden,

* W. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, 1925.
** W. Jevons, Proc. Roy. Soc. (A) **91**, 120, 1914.
*** W. Jenkins, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 296, 1927.

in denen das Isotopenverhältnis gemessen wurde, liegen im Gebiet 3100 bis 2600 Å, in dem die Empfindlichkeit der Platte mit der Wellenlänge abnimmt; die Schwärzungskurven waren jedoch nahezu parallel im ganzen Gebiet. Da die Abstände der zu vergleichenden Linien nur etwa 20 Å betrugen und die Veränderung der Plattenempfindlichkeit gering war, erwies es sich als möglich, die Intensität der beiden Isotopenlinien von einer Schwärzungskurve abzulesen und hierauf das Intensitätsverhältnis wegen der Empfindlichkeitsveränderung zu korrigieren. Die letztere Größe wurde mit Hilfe einer Lampe von bekannter Energieverteilung bestimmt.

Für die anfänglichen Versuche wurden „Ilford Iso-Zenith"-Platten verwendet; doch erwies sich das ziemlich grobe Korn dieser Sorte als störend. Später gelangten hingegen die „Special Rapid"-Platten derselben Firma zur Verwendung, da sich die Empfindlichkeit in dem vorliegenden Spektralgebiet als gleich erwies, während das Korn viel feiner war.

Für Schwärzungsmarken diente das kontinuierliche Spektrum einer gasgefüllten Wolframbandlampe aus Quarz. Die Intensität wurde mit Hilfe der bekannten Methode der Spaltbreitenvariation verändert. Für weitere experimentelle Details vergleiche die Utrechter Dissertation des Verfassers*.

Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Isotopen. Die ideale Methode zum Vergleich der Intensitäten von Isotopenbanden ist die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses korrespondierender Linien in den Banden. Dies war bei mehreren Banden des BO-Spektrums möglich, und die Ergebnisse dieser Methode müssen als die genauesten gelten. In einigen der schwächeren Banden jedoch ist dies nicht möglich, weil die Struktur nicht genügend ausgebildet ist, um gut aufgelöste Linien zu geben, und nur die Köpfe sichtbar sind. Diese, bestehend aus etwa 12 Linien des *R*-Zweiges, sind viel stärker als die Einzellinien. Dennoch ist es nicht zulässig, die maximalen Intensitäten der Köpfe zu vergleichen, ähnlich wie dies bei den Einzellinien üblich ist, da die Köpfe von Isotopenbanden wegen des Unterschiedes in den Rotationskonstanten nicht von gleicher Gestalt sind. Die einzig sichere Methode, um die Intensitäten der Köpfe zu vergleichen, besteht darin, zunächst die Form der Köpfe zu bestimmen, dann die Intensität über den ganzen Kopf zu integrieren und hierauf die integrierten Intensitäten zu vergleichen. Hierzu wurden die Photometerkurven mit Hilfe eines Epidiaskops vergrößert und die Intensität einer genügenden Anzahl Punkte bestimmt. Nun wurden die Intensitäts-

* A. Elliott, Dissertation Utrecht, 1930.

kurven der Köpfe gezeichnet und deren Flächen planimetriert. Das Verhältnis dieser Flächen für Isotopenbanden gab einen Wert für das Intensitätsverhältnis, das, wenn auch nicht von gleicher Genauigkeit wie bei Vergleich der Einzellinien, doch sicher viel zuverlässiger war als das Verhältnis der Maximalintensitäten.

Bestimmung der Bandenintensitäten des β-Systems. Da die höchste Genauigkeit bei der Bestimmung der Gesamtintensitäten der Banden nicht erforderlich war, wurden nur die Intensitäten der Köpfe bestimmt und diese als Maß der Gesamtintensität benutzt. Für das Gebiet unterhalb 2400 Å wurde ein kleinerer Quarzspektrograph verwendet, weil die Belichtungszeiten mit dem großen Instrument allzulang geworden wären. Es war nicht möglich, die Quarzlampe in diesem Gebiet zu verwenden, da ihre Energie hier zu klein war. An ihre Stelle trat der positive Krater eines Kohlebogens, der wegen seiner hohen Temperatur eine weit günstigere Energieverteilung hat. Die Untersuchungen von Lummer* haben gezeigt, daß die Temperatur des hellsten Punktes im Krater von Strom und Bogenlänge unabhängig ist und nur von den Eigenschaften der Kohle abhängt. Stellt der Kohlebogen auch keine ideale Lichtquelle dar, so war es doch möglich, mit ihm Schwärzungsmarken aufzunehmen, wobei wieder die Methode der Spaltbreitevariation zur Verwendung gelangte.

Um die schnelle Abnahme der Plattenempfindlichkeit, die im Gebiet 2155 bis 2400 Å auftritt, zu vermeiden, wurden geölte Platten verwendet. Das Öl erhöht überall die Empfindlichkeit, bei 2400 Å jedoch weit mehr als bei 2150 Å. Die Farbtemperatur des Bogens der verwendeten Kohlensorte wurde im hiesigen Laboratorium zu 4200° C bestimmt. Hieraus wurde die Energieverteilung nach der Planckschen Formel berechnet (wobei vorausgesetzt ist, daß die Kohle auch im Ultravioletten als grauer Körper gelten darf).

Da die Bandenköpfe als kontinuierliches Spektrum angesehen werden können, wurde wegen der Dispersion nicht korrigiert, weil diese Korrektur für Schwärzungsmarken und Köpfe die gleiche ist. Tabelle 1 enthält die Resultate.

Meßergebnisse für die Borisotopen. Das Intensitätsverhältnis der Isotopenbanden von BO wurde durch Vergleichung der Einzellinien für die Banden 1 bis 4, 1 bis 5, 2 bis 5, 2 bis 6 und 3 bis 7 und durch Vergleichung der integrierten Kopfintensitäten für die Banden 0 bis 3, 1 bis 4,

* O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur.

Tabelle 1.

Intensitäten der Bandenköpfe im β-System von BO.

Bande	Int.	ν^4	I/ν^4	Bande	Int.	ν^4	I/ν^4
0—0	90	33	2,7	1—0	127	38	3,3
0—1	78	28	2,8	1—1	26	32	0,8
0—2	77	24	3,2	1—2	—	27	—
0—3	28	20	1,4	1—3	59	22	2,7
0—4	14	16	0,9	1—4	50	18	2,8
0—5	—	—	—	1—5	29	15	1,9
				1—6	14	12	1,2
Summe			11,0				12,7
2—0	400	42	9,5	3—0	125	47	2,7
2—1	—	36	—	3—1	98	40	2,5
2—2	124	31	4,0	3—2	—	34	—
2—3	42	25	1,7	3—3	20	29	0,7
2—4	17	21	0,8	3—4	77	24	3,2
2—5	103	17	6,1	3—5	—	20	—
2—6	92	14	6,6	3—6	16	16	1,0
2—7	32	12	3,2	3—7	41	13	3,2
				3—8	24	11	2,2
Summe			31,2				15,5
4—5	12	23	0,5				
4—6	10	19	0,5				
4—7	—	—	—	5—7	7	17	0,4
4—8	7	13	0,5				
Summe			1,5				0,4

Tabelle 2.

Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Schwingungsniveaus im β-System von BO.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0,24	0,25	0,29	0,13	0,08				
1	0,25	0,06	—	0,21	0,22	0,15	0,11		
2	0,30	—	0,13	0,05	0,02	0,19	0,20	0,10	
3	0,17	0,16	—	0,04	0,20	—	0,08	0,21	0,14
4						0,33	0,33	—	0,33

(Korrigiert für die Verteilung der Moleküle über die v'-Zustände.)

1 bis 5 und 2 bis 5 bestimmt. Die drei letzten dienten als Kontrolle für die Übereinstimmung der beiden Methoden. Einige Banden wurden auf mehreren Platten gemessen; die Einzelwerte zeigt Zeile 2 von Tabelle 3, Zeile 4 der gleichen Tabelle gibt die für die Plattenempfindlichkeit korrigierten Mittelwerte der Intensitätsverhältnisse.

Tabelle 3.

Bande	0—3	1—4	1—5	2—5	2—6	3—7
Intensitätsverhältnis der Isotopenbande				3,34	3,50	
a = aus Linien, a				3,22	3,17	4,30
				3,49	3,45	4,38
b = aus Köpfen		3,49	3,41	3,42	3,49	4,05
b	3,56	3,20	3,53			
Mittelwert	3,56	3,35	3,47	3,37	3,40	4,24
Korrigiert für Empfindlichkeit der Platte	3,63	3,44	3,56	3,48	3,50	4,37
$\frac{f(E_{v'})}{f(E^1_{v'})}$	1	0,985	0,985	0,95	0,95	1,21
Isotopenverhältnis	3,63	3,50	3,61	3,66	3,68	3,61

Mittelwert des Verhältnisses = 3,63 ± 0,02. Entsprechendes Atomgewicht 10,794 ± 0,001 (korrigiert für O^{17} und O^{18}).

Das überraschendste Ergebnis ist der Wert für die 3—7-Bande, der bedeutend höher als alle anderen liegt. Es ist keine BO-Bande bekannt, die der starken Bande überlagert sein könnte und so das größere Intensitätsverhältnis hervorrufen würde. Es dürfte im Gegenteil das beobachtete Intensitätsverhältnis etwas zu niedrig sein, weil die stärkere 0—5-Bande der schwachen 3—7-Bande überlagert ist. Der Umstand, daß so viele andere Übergänge ein kleineres Verhältnis geben, muß dahin interpretiert werde, daß auch dies reell ist und beträchtliche Unterschiede im Intensitätsverhältnis der Isotopen bestehen.

Die aussichtsreichste Methode, um zu einem Verständnis dieses Umstandes zu gelangen, dürfte in der Bestimmung der Anregungsfunktion $f(E_v)$ des Moleküls zu finden sein. Die Summe aller Intensitäten der Banden in jeder Querserie ($v' = \text{const}$) ist

$$\sum \frac{I}{\nu^4} = f(E_{v'})\,[p_{v'-0} + p_{v'-1} + p_{v'-2} + \cdots], \qquad (5)$$

wo $f(E_{v'})$ die Anzahl Moleküle im v'-Zustand und $p_{v'-0}$ usw. die Übergangswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Banden bedeuten. Bei der Anwendung der Summenregeln in Atommultipletten erhält man die Anzahl der Atome in einem gegebenen Teilniveau (bzw. dessen statistisches Gewicht) durch Summation der Intensitäten aller Linien, die von diesem Teilniveau ausgehen. Genau gesprochen sind nicht die Intensitäten, sondern die Übergangswahrscheinlichkeiten zu summieren, weshalb die Intensität jeder Linie noch durch ν^4 zu dividieren ist. Die Übergangs-

wahrscheinlichkeiten p sind für verschiedene Querserien verschieden, wir wollen aber annehmen, daß die Summen aller p-Werte für verschiedene Serien sich nicht sehr unterscheiden. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir den Wert von $f(E_{v'})$ durch Summation über I/ν^4 für jede Querserie. Ob mit I/ν^4 oder einfach mit I gerechnet wird, macht übrigens nur sehr wenig für die Form der Kurve aus, die diese Größen als Funktionen von $E_{v'}$ darstellt. Die Ursache davon liegt darin, daß der Abstand zwischen

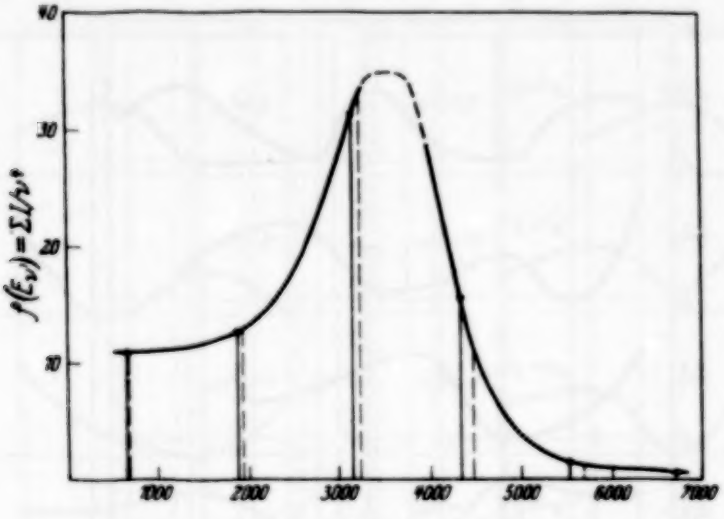


Fig. 1.

analogen Gliedern verschiedener Querserien klein ist gegenüber den Bandenfrequenzen.

Die Summe der erhaltenen Werte für jede Querserie ist am Ende der entsprechenden Spalten in Tabelle 1 gegeben; Fig. 1 liefert sie als Funktion von $E_{v'}$.

Die merkwürdige Form der Kurve zeigt, daß die Anregung stark selektiv ist, mit einem sehr scharfen Maximum zwischen $v' = 2$ und $v' = 3$. Wenn die eingangs besprochenen Voraussetzungen zutreffen, so ist zu erwarten, daß $f(E_{v'})$ sich für die beiden Isotopen beträchtlich unterscheiden wird. Die Schwingungsniveaus des Isotops $B^{10}O$ sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Form der $f(E_{v'})$-Kurve kann aus den wenigen vorhandenen Punkten nicht genau bestimmt werden; insbesondere ist die Lage des Maximums sehr unsicher. Nichtsdestoweniger lassen sich hieraus Ergebnisse von beträchtlichem Interesse gewinnen. Nehmen wir an, daß die Werte von $f(E_{v'})$ für $B^{10}O$ durch den Schnittpunkt der gestrichelten Linien mit der Kurve für $B^{11}O$ gegeben sind, so folgt, daß der Prozentsatz der $B^{10}O$-Moleküle im Zustand $v' = 3$ etwa 7% kleiner ist

als der der $B^{11}O$-Moleküle im gleichen Zustand, während er im Zustand $v' = 2$ um 4% größer ist. In den anderen Schwingungszuständen sind die Unterschiede fast unmerklich.

Die Folge hiervon ist eine Vergrößerung des Intensitätsverhältnisses der Isotopen für $v' = 3$, was gerade dem experimentellen Befund entspricht. In dieser Weise erklärt sich also die Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Isotopen.

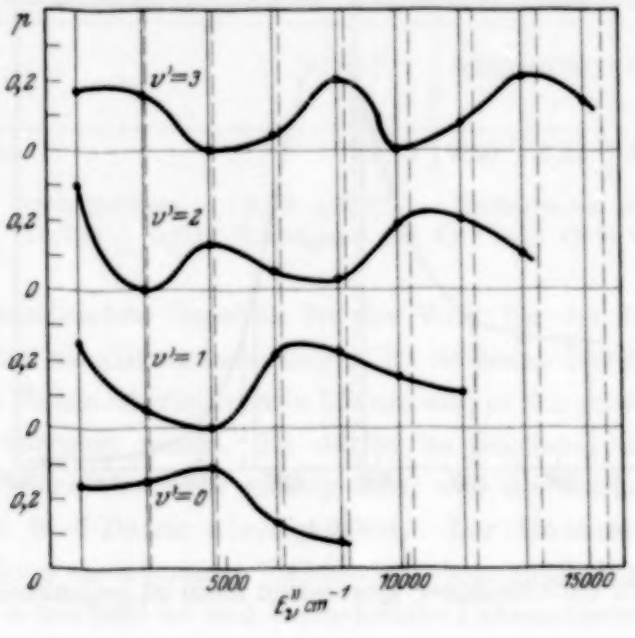


Fig. 2.

In Tabelle 3 sind die Werte von $f(E_{v'})/f(E^1_{v'})$ und die korrigierten Werte für das Isotopenverhältnis A/A^1 gegeben; die Übereinstimmung der letzten für die verschiedenen Banden ist sehr befriedigend.

Es muß nun die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Schwingungszustände bei beiden Isotopen merklich verschieden sind. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden erhalten, indem man die durch ν^4 dividierten Bandenintensitäten durch die Anzahl der Moleküle (d. h. die Intensitätssummen in Tabelle 1) im Anfangszustand dividiert. Diese sind in Fig. 2 als Funktion von $E_{v'}$ und in Fig. 3 als Funktion von $E_{v''}$ dargestellt. Die ausgezogenen und gestrichelten vertikalen Linien stellen bzw. die Schwingungsenergien des stärkeren und schwächeren Isotops dar. Betrachten wir Fig. 2, so sehen wir, daß für die gemessenen Banden keine merkliche Differenz der p-Werte für beide Isotopen besteht. Daher sind auch die Übergangs-

wahrscheinlichkeiten unbeeinflußt von der Isotopenaufspaltung des oberen Niveaus.

Von den Kurven in Fig. 3 können wir annehmen, daß sie unmittelbar die p-Werte der Isotopen liefern. Für die 2 — 5- und 2 — 6-Banden folgt aus dieser Kurve, daß das gemessene Verhältnis 7% niedriger bzw. höher sein sollte als das wahre. In Wirklichkeit aber zeigt Tabelle 3, daß diese Banden Intensitätsverhältnisse liefern, die nur um 0,5% verschieden sind. Die Intensitätsverhältnisse für diese Banden (die stark und gut meßbar

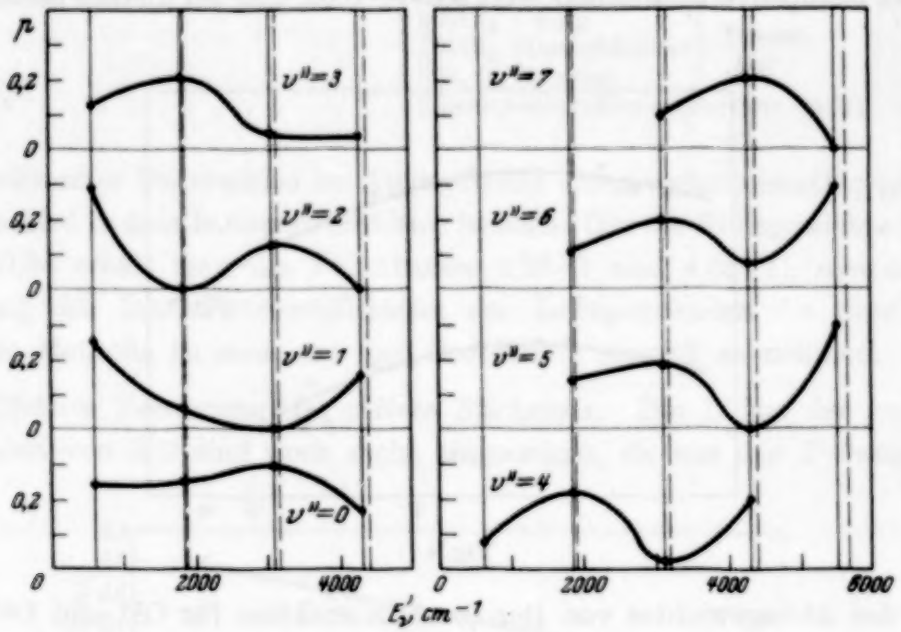


Fig. 3.

sind) sind als sehr zuverlässig zu betrachten, und die oben erwähnte Differenz der Intensitätsverhältnisse muß daher als falsch betrachtet werden. Die Tatsache, daß alle gemessenen Banden Verhältnisse liefern, die (nach Korrektur wegen der Differenzen in der Zahl der Moleküle beider Isotopen in dem angeregten Zustand) ausgezeichnet untereinander übereinstimmen, kann vielleicht als Beweis gegen die Abhängigkeit der p von der Kernmasse betrachtet werden.

Man bemerke, daß in Fig. 3 drei Maxima für p in den Zuständen $v' = 3$ und 2 auftreten, während im allgemeinen nur zwei zu erwarten sind.

Endlich muß man das Vorhandensein eines auf der Verschiedenheit der Rotationsenergien beider Isotopen beruhenden Effektes in Rechnung ziehen, der analog der Verschiedenheit der $f(E_v)$ ist. In Fig. 4 sind die Linienintensitäten beider Isotopen in der 2 — 6-Bande in einer logarithmischen Skale gegen eine willkürliche Reihe von Zahlen aufgetragen

(die wahren Werte der Rotationsquantenzahlen der gemessenen Bande sind nicht bekannt). Der Umstand, daß beide Kurven einen konstanten senkrechten Abstand voneinander haben, zeigt, daß das Isotopenverhältnis konstant bleibt und daher auch keine Abhängigkeit des Verhältnisses von Rotationszuständen existiert.

Das Atomgewicht des Bors. Die Massen der Boratome sind von Aston mit dem Massenspektrograph bestimmt worden und werden von ihm bis auf vier Dezimalstellen angegeben. Die vorliegenden Messungen liefern für das Isotopenverhältnis den Wert 3,63 $\pm$ 0,02, und der hieraus berechnete

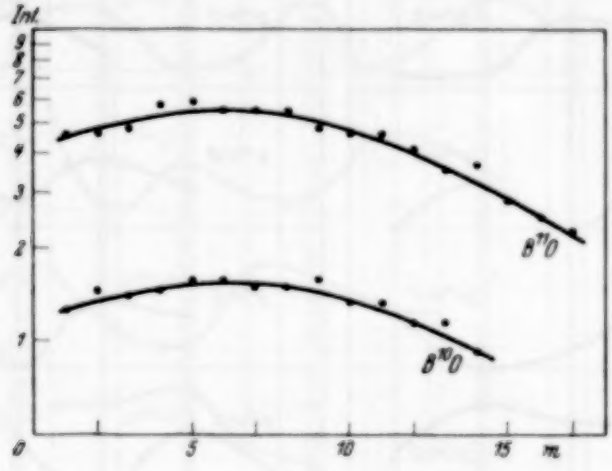


Fig. 4.

Wert des Atomgewichtes von Bor (nach Korrektion für O^{17} und O^{18}) beträgt 10,794 $\pm$ 0,001. Aston hat auf die Genauigkeit bei der Bestimmung von Atomgewichten hingewiesen, die selbst bei rohen Messungen von Isotopenverhältnissen erreicht werden kann, und in der Tat geben die obigen Zahlen, bei denen ein Fehler von 0,5% in den Isotopenverhältnissen mit einem Fehler von nur 0,01% im Atomgewicht gleichbedeutend ist, ein gutes Beispiel hierfür.

Das Atomgewicht von Bor war Gegenstand mehrerer Untersuchungen in den letzten Jahren, und erst in den letzten zehn Jahren ist eine einigermaßen befriedigende Genauigkeit erreicht worden, da Bor offenbar ein für genaue Atomgewichtsbestimmungen ungünstiges Element ist. Die seit 1920 erhaltenen Resultate sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Aus dieser Tabelle erkennt man, daß die Möglichkeit einer gewissen Abhängigkeit des Atomgewichts von Bor von dem Ursprungsort des benutzten Materials besteht. Diese Abhängigkeit ist zwar sehr klein, doch ist es im höchsten Grade wünschenswert, sie auf einem anderen Wege zu verifizieren. Da

Tabelle 4.

Baxter und Scott	$BCl_3 : 3\,Ag : 3\,AgCl$		10,82
	$BBr_3 : 3\,Ag : 3\,AgBr$		—
Hönigschmid und Birckenbach	$BCl_3 : 3\,Ag : 3\,AgCl$		10,82
Stock und Kuss	$B_2H_3 : 3\,H_2$		10,806
Briscoe und Robinson	$BCl_3 : 3\,Ag$	Asiat. Bor	10,818
	BCl_3 (Dampfdichte)		10,817
	B_2O_3 (Dichte)		10,818
	$BCl_3 : 3\,Ag$	Kalif. Bor	10,841
	BCl_3 (Dampfdichte)		10,830
	B_2O_3 (Dichte)		10,847
	$BCl_3 : 3\,Ag$	Tuscan-Bor	10,825
	BCl_3 (Dampfdichte)		10,825
	B_2O_3 (Dichte)		10,823
Elliott	Isotopenverhältnis (Bor aus Chile)		10,794

ein bestimmter Unterschied im Atomgewicht einen verhältnismäßig großen Unterschied in dem Isotopenverhältnis bedeutet (für die Atomgewichte 10,82 und 10,84 erhält man die Verhältnisse 4,26 : 1 und 4,88 : 1), scheint die Messung des Intensitätsverhältnisses der Isotopenbanden die aussichtsreichste Methode zu sein, um dies Problem in Angriff zu nehmen.

Effektive Temperatur des aktiven Stickstoffs. Die Linien der meisten β-Banden von BO sind noch nicht eingeordnet, da nur der P-Zweig bei

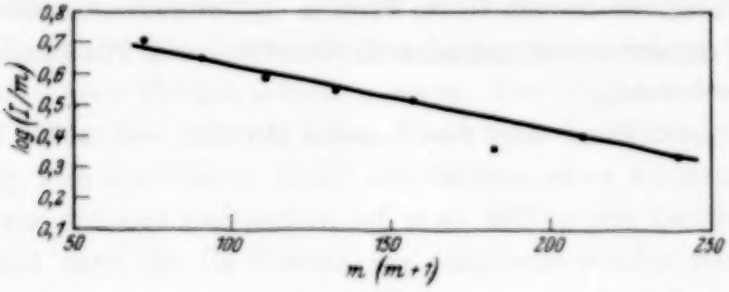


Fig. 5.

Anregung durch aktiven Stickstoff aufgelöst ist. Die 0 — 3-Bande, die unter diesen Bedingungen für Intensitätsmessungen günstig ist, wurde aus Bogenaufnahmen analysiert. Hier ermöglicht das starke Hervortreten der Rotationsstruktur, die der hohen Temperatur zugeschrieben werden muß, die Einordnung. Vergleichung von Aufnahmen im Bogen und aktivem Stickstoff ermöglichten die Einordnung der 0 — 3-Bande in der letzteren Lichtquelle. Die Intensitäten der P-Linien (bei Temperaturgleichgewicht) sind gegeben durch

$$I = m e^{-\frac{B m (m+1)}{kT}}. \qquad (6)$$

Wir erhalten also eine Gerade, wenn wir $\log_{10} I/m$ gegen $m\,(m+1)$ auftragen; die Neigung dieser Linie ist $-B \log e/0{,}7\,T$.

Fig. 5 zeigt, daß wir in der Tat eine Gerade erhalten; für kleinere m-Werte wird die Intensität der P-Linien durch die R-Linien verstärkt.

Die aus Fig. 5 folgende Temperatur ist 470° K, ein Wert, der wahrscheinlich nicht viel von dem der Gastemperatur abweicht, die durch die Erhitzung des Rohres bei der Entladung so hochgetrieben wird.

Bemerkung zum Isotopeneffekt in Cl_2. Kürzlich hat der Verfasser* eine Messung des Intensitätsverhältnisses $Cl^{35-35} : Cl^{35-37}$ veröffentlicht, die am Absorptionsspektrum des Chlors ausgeführt wurde; es wurde hierbei bemerkt, daß dies Verhältnis tiefer als das erwartete war. Die Intensitäten müssen nämlich für den Einfluß des Boltzmannfaktors korrigiert werden [Gleichung (3)], um das wahre Isotopenverhältnis zu erhalten, und hierdurch wird ein beträchtlicher Teil der Diskrepanz beseitigt. Der Mittelwert des aus den Intensitätsmessungen berechneten Isotopenverhältnisses wird dann 1,46 : 1, während das aus dem Atomgewicht folgende Verhältnis 1,59 : 1 beträgt [siehe (7)].

In der zuerst zitierten Arbeit wird die letztere Größe als „Astonwert für das Isotopenverhältnis" bezeichnet; dies ist nicht richtig und sollte heißen „Isotopenverhältnis aus Atomgewicht".

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. L. S. Ornstein für sein dauerndes Interesse an meiner Arbeit und seine Hilfe mit Rat und Tat herzlich danken.

---

* A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 638, 1930; Nature **126**, 133, 1930.

Über die Rekristallisation des Steinsalzes*.

Von **Karl Przibram** in Wien.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1930.)

Es wird eine Verfärbungsmethode zum Studium der Rekristallisation des gepreßten Steinsalzes angegeben und die lineare Rekristallisationsgeschwindigkeit direkt mikrometrisch gemessen.

In Fortsetzung der Versuche über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes** wurden im Herbst 1928 die folgenden Beobachtungen gemacht***. Um für allfällige Versuche Material bereit zu haben, wurden stets einige Stücke gepreßten Steinsalzes in der Nähe des Standardpräparats V (610 mg Ra-Element) aufbewahrt. Der Abstand variierte dabei von 1 bis 5 cm. Eine derartige Partie war anfangs September gepreßt und eingelegt worden. Im November ergab die Überprüfung dieser Stücke, daß sie deutlich hellere Stellen auf dunklem, grünlichschwarzem Grunde zeigten, wie sie bisher nicht beobachtet worden waren.

Diese Höfe breiteten sich mit der Zeit weiter aus. Es wurden von Zeit zu Zeit etwa in Abständen von 2 bis 8 Tagen Kontaktkopien der bestrahlten Stücke angefertigt, welche die helleren Stellen, insbesondere jene, die bis an die Oberfläche, die dem Kopierpapier anliegt, heranreichen, deutlich als dunkle Flecken erkennen lassen. Der Vergleich der aufeinanderfolgenden Bilder zeigt deutlich das Wachstum der Höfe. So ließ z. B das in Fig. 1 in natürlicher Größe abgebildete, etwa 8,5 mm dicke Stück Nr. 277, das anfangs September auf etwa 800 kg pro Quadratzentimeter gepreßt und dann der Ra-Bestrahlung ausgesetzt worden war, am 22. November 1928 eine wenige Quadratmillimeter messende helle (auf der Kopie dunkle) Stelle erkennen, deren Wachstum, in 20 Aufnahmen festgehalten, bis zum 21. Januar 1929 verfolgt wurde. Zuletzt nimmt die aufgehellte Partie den größten Teil des Stückes ein. Die Bildung dieses großen Hofes ging dabei so vor sich, daß mit der Zeit an verschiedenen Stellen hellere Höfe auftraten, die zum Teil unter deutlich geradliniger bzw. ebener Begrenzung (Fig. 1 b, c) sich gegen die dunklen Teile vorschoben, um

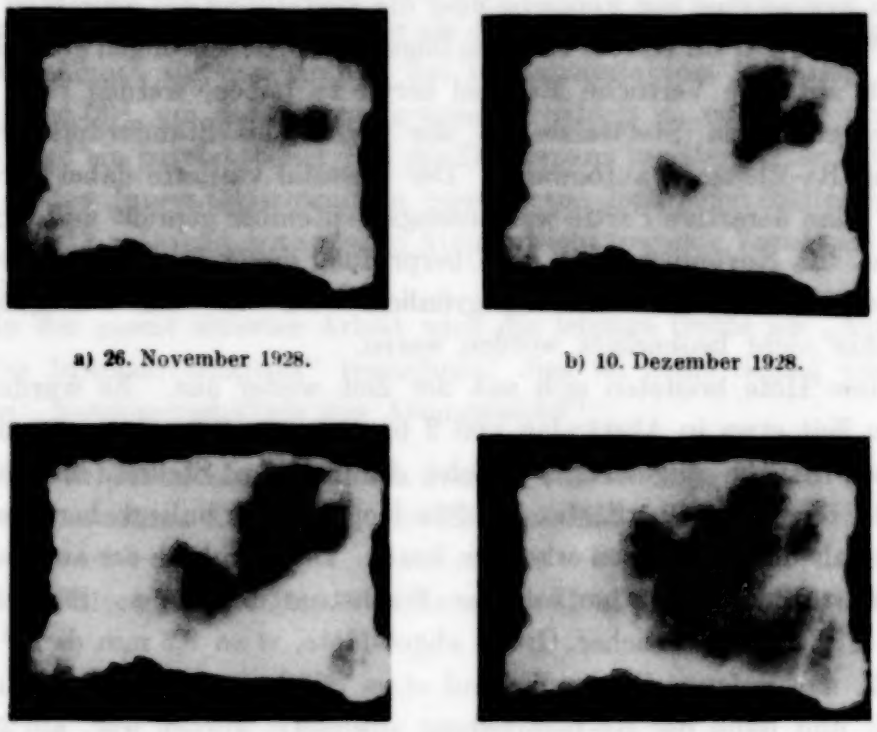
* Auszug aus den Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung Nr. 232 und 255; Wiener Ber. **138** [2a], 353, 1929; **139** [2a], 255, 1930.

** K. Przibram, Wiener Anz. **63**, 150, 1926; ZS. f. Phys. **41**, 833, 1927; Wiener Ber. **136** [2a], 43, 435, 1927; **137** [2a], 409, 1928.

*** Siehe die vorläufige Mitteilung, Wiener Anz. **66**, 8, 1929.

schließlich miteinander zu verschmelzen. Es hätte prinzipiell keine Schwierigkeit, dieses Wachstum der Höfe mittels Zeitraffung als Kinofilm vorzuführen.

Da die dunklere, bei Belichtung in Blau übergehende Verfärbung auf Vermehrung und Verstärkung der Gitterstörungen durch den Druck zurückgeführt worden war, lag es nahe, in der Bildung der Entfärbungshöfe den umgekehrten Vorgang, das Ausheilen dieser Gitterstörungen, also Rekristallisation des Steinsalzes bei Zimmertemperatur zu erblicken*. Die Berechtigung dieser Annahme konnte in sehr einfacher Weise gezeigt werden. Spaltet man nämlich ein die Entfärbungshöfe aufweisendes Stück,



a) 26. November 1928. b) 10. Dezember 1928.

c) 19. Dezember 1928. d) 21. Januar 1929.

Fig. 1.

so zeigen die durch diese Höfe gehenden Spaltebenen glatte, spiegelnde bis zu 1 cm² große Kristallflächen, die dunklen Stellen hingegen den faserigen bis schuppigen, matten bis seidenglänzenden Bruch frisch gepreßter Stücke.

Die Orientierung dieser neuaufgetretenen Kristallflächen in den Rekristallisationshöfen steht anscheinend in keiner einfachen Beziehung zur Richtung des Druckes, der bei diesen Versuchen stets senkrecht zu einer Würfelfläche ausgeübt wurde. Es handelt sich bisher durchweg um Spalt-

* Über eine Ausheilung bei sehr hohen Drucken *während* des Pressens war schon in den oben zitierten Mitteilungen berichtet worden.

stücke von natürlichem Steinsalz von Friedrichshall. Die Flächen sind mehr oder weniger gegen die Würfelflächen des ursprünglichen Kristalls geneigt, ohne daß bisher eine deutliche Gesetzmäßigkeit gefunden werden konnte.

Schon eine rohe Bestimmung zeigt, daß der Fortschritt der Rekristallisation nicht gleichmäßig, sondern eher ruckweise erfolgt. Die mittlere Geschwindigkeit bei Nr. 277 zwischen dem 3. Dezember 1928 und 5. Januar 1929 ergibt sich zu 0,09 mm pro Tag, während die einzelnen beobachteten Geschwindigkeiten von unmerklichen Werten bis 0,33 mm pro Tag variierten. Immerhin ist damit festgestellt, daß bei relativ niedrigen Temperaturen (Zimmertemperatur und darunter) Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Rekristallisation von der Größenordnung 0,1 mm pro Tag auftreten.

Die Feststellung der Rekristallisation des gepreßten Steinsalzes bei Zimmertemperatur innerhalb eines Zeitraumes von Wochen oder Monaten mußte naturgemäß die Frage aufwerfen, was aus den Steinsalzstücken geworden sei, die zu Beginn der Untersuchungen über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes vor damals mehr als 2 Jahren gepreßt und verfärbt worden waren. Die Durchmusterung dieser alten, im Dunkeln aufbewahrten Stücke ergab nun folgendes:

1. Ganz schwach (unter 400 kg pro 1 cm^2) partiell gepreßte Stücke zeigen, frisch bestrahlt, auch heute noch die stärkere Gelbfärbung der gepreßten Stellen.

2. Auf etwa 3000 kg pro 1 cm^2 gepreßte Stücke sind heute bis auf geringe Spuren entfärbt; neuerdings bestrahlt werden sie reingelb und im Lichte nicht mehr blau.

3. Schwächer gepreßte (etwa zwischen 400 und 2000 kg pro 1 cm^2) sind heute noch blau. Neuerdings bestrahlt, verfärben sie sich weniger stark als frisch gepreßte Stücke und bleiben mehr gelblich; im Lichte werden sie dunkler blau als früher, aber heller als frisch gepreßte, gleichbestrahlte Stücke. Beim Zerbrechen dieser Stücke zeigen sich hier und da kleine spiegelnde Kristallflächen als Anzeichen begonnener Rekristallisation. Sie sind aber nirgends so groß, wie an den jetzt dauernd unter Bestrahlung gehaltenen Stücken.

Bei stärker gepreßten Stücken von etwa 3000 kg pro 1 cm^2 aufwärts erfolgt die Rekristallisation auch ohne Bestrahlung schon nach Tagen, und in diesem Falle *hemmt* die Bestrahlung die Rekristallisation. Zu wiederholten Malen wurde folgender Versuch stets mit gleichem Erfolg angestellt: Ein Steinsalzstück wurde mit etwa 3000 kg pro 1 cm^2 gepreßt und die

entstandene Scheibe in zwei annähernd gleiche Stücke gebrochen. Das eine Stück wurde unmittelbar an ein starkes Ra-Präparat gelegt. Es färbt sich dunkel schwarzgrün, nach einigen Tagen treten aber wieder hellere gelbe Stellen auf, die allmählich größer werden, bald aber ihr Wachstum einstellen oder mindestens stark verlangsamen. Wurden jetzt die unbestrahlten Stücke zum Ra gelegt, so wurden sie gleich zum großen Teil gelb und nicht grün, wie die zuerst bestrahlten.

Die vorliegenden Versuche lassen schon mit Sicherheit die Abhängigkeit der Rekristallisationsgeschwindigkeit vom Druck, dem das Stück ausgesetzt worden war, und von der Temperatur feststellen. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Metallen* erfolgt die durch die Verfärbung leicht feststellbare Rekristallisation des Steinsalzes um so rascher, je stärker das Stück gepreßt worden ist und bei je höherer Temperatur es aufbewahrt wird. Die Rolle des Druckes gab sich schon bei der Durchmusterung der vor zwei Jahren gepreßten Stücke zu erkennen, da die auf 3000 kg pro 1 cm² gepreßten vollständig rekristallisiert sind, während die ganz schwach unter 400 kg pro 1 cm² gepreßten noch heute die Wirkung der Pressung bei der Verfärbung erkennen lassen. Eine große Anzahl von Versuchen wurde so angestellt, daß Steinsalzstücke annähernd gleicher Größe zwischen Stahlflächen bis zu einem gemessenen Druck gepreßt und dann in einen elektrischen, auf eine bestimmte Temperatur einregulierten Ofen gebracht wurden. Nach Ablauf verschieden langer Zeiten wurden sie aus dem Ofen genommen und nach Abkühlung der Ra-Bestrahlung ausgesetzt. Das Auftreten hellgelber Stellen bzw. das Gelbwerden des ganzen Stückes wurde als Zeichen beginnender bzw. vollendeter Rekristallisation genommen. Die folgende Tabelle gibt hierfür einige willkürlich herausgegriffene Beispiele.

Wie man sieht, ist bei 100° die Rekristallisation nach einem Tage erst oberhalb 1800 kg pro 1 cm² feststellbar, bei 150° schon bei 1300, bei 250° genügt eine Viertelstunde, um bis herab zu 700 kg pro 1 cm² Rekristallisation zu bewirken.

Systematische Versuche lassen ein wenigstens angenähertes Diagramm der Abhängigkeit der Temperatur und der zur Rekristallisation erforderlichen Dauer für gegebene Drucke entwerfen, von denen das bisher vollständigste für 2000 kg pro 1 cm² in der Fig. 2 wiedergegeben ist. Zu dieser Darstellung ist folgendes zu bemerken. Der reziproke Wert der Zeit t, nach welcher gerade Rekristallisation feststellbar ist, kann als ein vorläufiges Maß der

* E. Heyn, J. Czochralski, siehe etwa den zusammenfassenden Bericht von E. Schiebold, ZS. f. Metallkde. **16**, 463, 1924.

Nr.	Druck	Temperatur	Zeitdauer	Bemerkungen
348	1000	100°	1 Stunde	Nicht rekristallisiert
347	2000			" "
346	3500			Rekristallisation begonnen
345	4600			" "
303	1000	100°	1 Tag	Nicht rekristallisiert
304	1800			" "
305	2500			Rekristallisation begonnen
306	2700			" "
308	2800			" "
309	3000			" "
307	4200			Rekristallisation
314	830	150°	1 Tag	Nicht rekristallisiert
315	1300			Rekristallisation begonnen
317	1800			" "
316	2400			" "
318	2700			Rekristallisation
351	700	250°	$^1/_4$ Stunde	"
350	1500			"
349	2000			"

Rekristallisationsgeschwindigkeit genommen werden. Dann liegt es nahe, für dieses $1/t$ eine Temperaturabhängigkeit von der Form

$$\ln \frac{1}{t} = B - \frac{C}{T}$$

nach Art der van't Hoffschen Reaktionsisochore zu vermuten. Deshalb sind in der Fig. 2 als Ordinaten die natürlichen Logarithmen von $1/t$ und als Abszissen $1/T$ aufgetragen. Die den Temperaturen 20, 60, 100, 150 200, 250, 300 und 350° C entsprechenden Geraden sind ausgezogen und auf diesen die Ordinaten, die erfolgter Rekristallisation entsprechen, mit vollen Kreisen, die ohne Rekristallisation mit leeren Kreisen bezeichnet. Wo bei gleicher Temperatur mehrere Beobachtungen vorliegen, sind die Punkte der Übersichtlichkeit halber nebeneinander gezeichnet.

Man erkennt deutlich, wie die Grenze zwischen erfolgter und nicht-erfolgter Rekristallisation sich schräg von langen Dauern bei niedriger Temperatur zu kurzen Dauern bei hoher Temperatur, das ist von rechts unten nach links oben hinzieht. Legt man eine Gerade so durch das Diagramm, daß eben alle vollen Punkte (Rekristallisation) unter sie fallen, so findet man für ihre Neigung, d. i. für die Konstante C der van't Hoffschen Gleichung, den Wert 5400.

Dieser Wert kann, da es sich um Differenzen von Logarithmen, also um relative Werte handelt, ohne weiteres mit der Temperaturabhängigkeit anderer Eigenschaften des Steinsalzes verglichen werden, sofern diese ebenfalls durch eine van't Hoff-Boltzmannsche Gleichung gegeben ist.

So fand Frl. Zekert* für die Entfärbungsgeschwindigkeit der labilsten Farbzentren des bestrahlten Steinsalzes $C = 5000$, einen Wert, der mit obigen durchaus vergleichbar ist.

Ein analoges Diagramm ist für einen Druck von 5000 kg/cm² aufgenommen worden (siehe Fig. 3). Soweit man bei der noch nicht sehr großen Zahl der Beobachtungen schon von einer geraden Grenzlinie

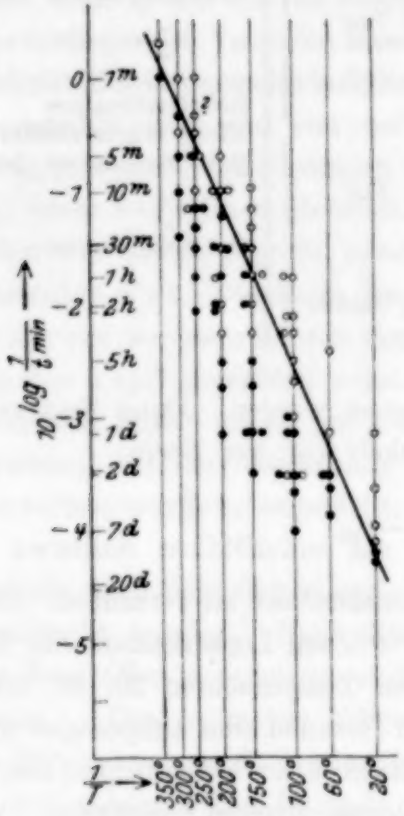


Fig. 2.
Rekristallisationsdiagramm des auf 2000 kg/cm² gepreßten Steinsalzes.

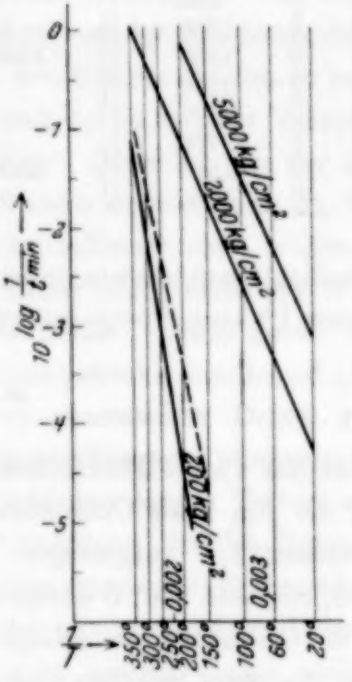


Fig. 3.
Rekristallisationsdiagramm des gepreßten Steinsalzes.

sprechen kann, zeigt sie sich nicht wesentlich anders geneigt als die Grenzlinie der Fig. 2. Auch hier ist C annähernd gleich 5400. Die Gerade verläuft nur im ganzen höher als in Fig. 2, entsprechend der rascheren Rekristallisation nach stärkerer Verformung.

Ganz anders, wenn man zu niedrigeren Drucken übergeht: Fig. 3 zeigt auch die Grenzgerade für 200 kg/cm². Nach dieser geringen Pressung färbt sich das Steinsalz dunkler gelb als ungepreßtes, die Schwarzfärbung

* B. Zekert, Wiener Ber. **136** [2a], 337, 1927. Über mögliche Beziehungen der Rekristallisation zur Entfärbung des ungepreßten Salzes siehe K. Przibram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 237; Wiener Ber. **138** [2a] 487, 1929.

bei Bestrahlung und der Blauumschlag im Lichte tritt hier aber noch nicht auf. Die Rekristallisationsbeobachtungen wurden deshalb so gemacht, daß Steinsalzplatten an einer Stelle unter einem Stahlwürfel gepreßt und nach einer verschieden langen Erwärmung auf eine bestimmte Temperatur der Radiumbestrahlung ausgesetzt wurden. Färbt sich dann die gepreßte Stelle nicht mehr dunkler als die ungepreßten Teile, so kann auf eingetretene Rekristallisation geschlossen werden. Wie man sieht, ist die Grenzlinie jetzt viel steiler als bei den höheren Drucken. C ist in diesem Falle $= 15000$ oder, wenn man einige unsichere Punkte in das Rekristallisationsgebiet mit einbezieht, gleich 11000*. Da die Konstante C nach molekularstatistischen Überlegungen der Ablösungsenergie der Ionen proportional gesetzt werden kann**, ist hiermit der Nachweis erbracht, daß bei niedrigen Drucken die Ablösearbeit der Ionen eine größere ist als bei hohen Drucken, eine Annahme, die schon früher zur Deutung der Gelb- und Blaufärbung herangezogen worden war***. Die gelben Farbzentren entstehen durch Neutralisierung von stärker an das Gitter gebundenen Ionen, die blauen durch Neutralisierung schwächer gebundener, und man wird daher auch, wie dies früher geschehen ist, annehmen dürfen, daß auch die neutralisierten Atome (die gelben und blauen Farbzentren) sich durch die Festigkeit ihrer Bindung unterscheiden werden.

Die bisher benutzte Methode zum Studium der Rekristallisation des verformten Steinsalzes ist eine mehr indirekte. An geeigneten Stücken kann aber das Fortschreiten einzelner Korngrenzen auch direkt mit dem Mikrometer verfolgt werden. Es machen sich hier jene Vorzüge eines durchsichtigen Materials geltend, die G. Tammann**** hervorgehoben hat und zu denen im Falle des gepreßten Steinsalzes noch der weitere hinzutritt, daß die Körner oft durch ebene, die Oberfläche in scharfen geraden Linien schneidende Flächen begrenzt sind, so daß die Ausmessung mit aller nur wünschenswerten Schärfe durchgeführt werden kann.

* Neuere Versuche mit 1000 kg/cm² zeigen, daß die entsprechende Gerade sich sowohl der Höhenlage wie der Neigung nach zwischen die mit 200 und mit 2000 kg/cm² erhaltenen einordnet, so daß wohl eine kontinuierliche Änderung anzunehmen ist.

** Sollte, wie A. Joffé (The Physics of Crystals, New York, 1928, S. 110) dies für Quarz angibt, die Ionenbeweglichkeit des Steinsalzes auch eine exponentielle Temperaturabhängigkeit zeigen, so müßte dies auch für die Diffusion der Ionen und daher auch für die von dieser abhängige Rekristallisationsgeschwindigkeit gelten. Dieser Effekt konnte bisher von der Wirkung der Ablösearbeit nicht getrennt werden.

*** K. Przibram, Mitt. d. Instituts f. Radiumforschung Nr. 196; Wiener Ber. **136** [2a], 43, 1927.

**** G. Tammann u. K. L. Dreyer, ZS. f. anorg. Chem. **182**, 289, 1927.

Der Vorgang, der bei den nachstehenden Versuchen eingeschlagen wurde, war der folgende: Größere Steinsalzplatten von Friedrichshall wurden zwischen Stahlplatten auf etwa 2000 kg/cm² gepreßt und hierauf mittels Radiumbestrahlung verfärbt. Dann wurden sie so lange aufgehoben, bis sich — nach 14 Tagen bis 1 Monat — deutlich abgegrenzte gelbe Rekristallisationshöfe gebildet hatten. Ein derartiges Stück wurde mittels eines Fraunhoferschen Mikrometers fortlaufend beobachtet.

Fig. 4 zeigt die ersten an dem Stück Nr. 609 auf diesem Wege erhaltenen Resultate. Hier wurde im allgemeinen zweimal im Tage der Abstand zweier gegenüberliegender paralleler Begrenzungsflächen eines

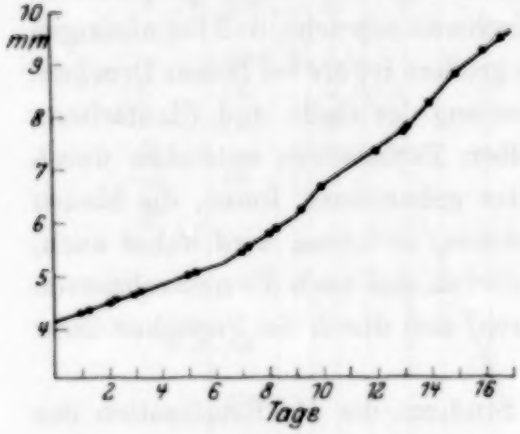


Fig. 4.
Lineare Rekristallisationsgeschwindigkeit des gepreßten Steinsalzstückes Nr. 609 bei Zimmertemperatur.

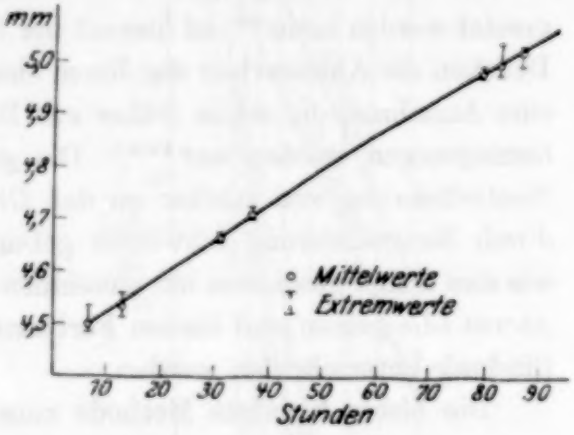


Fig. 5.
Detail aus Fig. 4.

Rekristallisationshofes gemessen. Wie man sieht, erfolgt das Auseinanderrücken der beiden betrachteten Korngrenzen tagelang streng linear*. In Fig. 5 ist ein derartiges lineares Stück in größerem Maßstabe herausgezeichnet, wobei auch nicht nur die Mittelwerte der Beobachtungen, sondern auch ihre Extremwerte angegeben sind. Von Zeit zu Zeit ändert sich aber die Geschwindigkeit merklich, um dann wieder eine Weile konstant zu bleiben. Da man nicht sicher sein konnte, daß die Geschwindigkeit für beide Flächen stets dieselbe ist — sie ist es, wie die weiteren Versuche zeigten, tatsächlich nicht —, wurde im folgenden so verfahren, daß die Entfernungen der Grenzen von einem Fixpunkt, etwa einem Kreuzungspunkt zweier oberflächlicher Ritzen, ausgemessen wurden. Um vor Temperaturschwankungen gesichert zu sein und zugleich die Beobachtungen

* Konstante lineare Rekristallisationsgeschwindigkeiten sind für gedehntes Aluminium von R. Karnop und G. Sachs (ZS. f. Phys. **60**, 464, 1930) nach einer etwas weniger direkten Methode festgestellt worden.

bei zwei verschiedenen Temperaturen ausführen zu können, wurden die Versuche in die Temperaturkammern der Biologischen Versuchsanstalt der Akademie der Wissenschaften verlegt, die mir von meinem Bruder, Hans Przibram, zur Verfügung gestellt wurden.

Fig. 6 zeigt die Ergebnisse für die früher beobachteten zwei Korngrenzen des Stückes 609 (Kurve I und II), auf ein und denselben Fixpunkt bezogen, bei einer Temperatur von 25°. Man sieht, daß die Geschwindigkeit in dem nun älteren Stück trotz konstanter Temperatur allmählich abnimmt. Im Punkt a bzw. b wurde das Stück in die 35° C-Kammer gebracht und nur zur Messung immer wieder auf kurze Zeit in dem 25° C-Raum. Von a' bzw. b' an blieb das Stück wieder im 25° C-Raum. Die Zunahme der

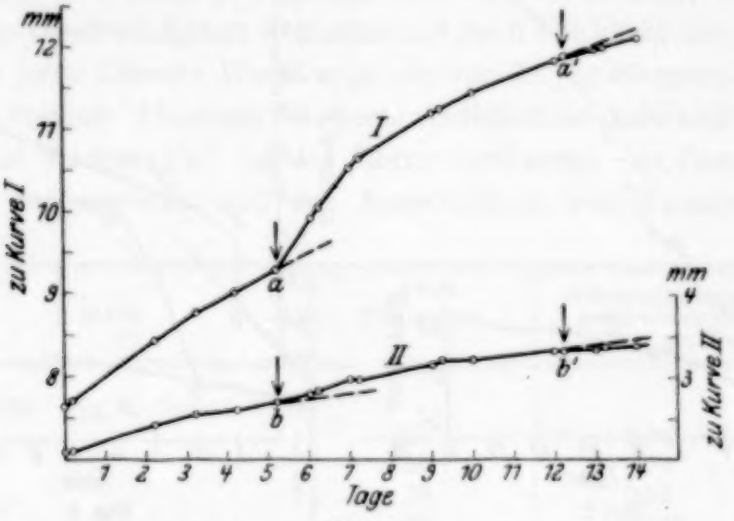


Fig. 6.
Lineare Rekristallisationsgeschwindigkeit, Stück Nr. 609, zwischen a und a' bzw. b und b' 35°, sonst 25°.

Geschwindigkeit bei a, b und die Abnahme bei a', b' ist deutlich zu erkennen. Um sie besser hervortreten zu lassen, ist das letzte Stück der Kurve vor dem Temperaturwechsel strichliert verlängert gezeichnet. Versuche bei höheren Temperaturen wurden wieder im Radiuminstitut ausgeführt.

Nach einer Unterbrechung von 17 Tagen, während welcher das stark verblaßte Stück unter anderem einer neuerlichen Bestrahlung unterworfen worden war, wurde es abermals mikrometriert, wobei aber nur mehr die eine Grenze (Kurve II der Fig. 6) wieder aufgefunden werden konnte. Diese wurde zunächst bei Zimmertemperatur (etwa 18° C) 2 Tage lang beobachtet. Hierauf einen Tag und nach einer Messung noch einen in einem elektrischen Ofen auf 60° C gehalten, dann 2 Tage wieder auf Zimmer-

temperatur. Fig. 8 (Kuve I) zeigt das Ergebnis. Man erkennt die gewaltige Zunahme der Geschwindigkeit bei Temperaturerhöhung, die Abnahme der Geschwindigkeit während des Aufenthaltes im Ofen und schließlich auch, daß die Geschwindigkeit bei 18° C nach der Erhitzung wesentlich kleiner ist als vor der Erhitzung.

Die Versuche wurden dann in ähnlicher Weise mit einem anderen Stück, Nr. 628, fortgesetzt. Fig. 7 zeigt zunächst bei Zimmertemperatur (etwa zwischen 16 und 18° C, ohne daß sich diese Schwankung im Gange

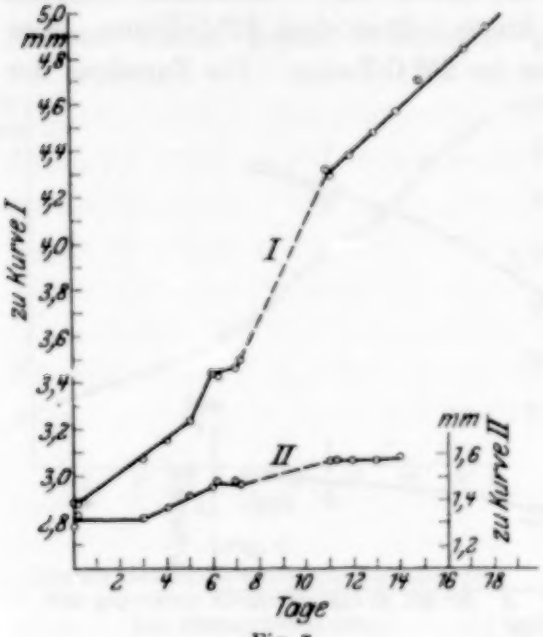


Fig. 7.
Lineare Rekristallisationsgeschwindigkeit, Stück Nr. 628, Zimmertemperatur.

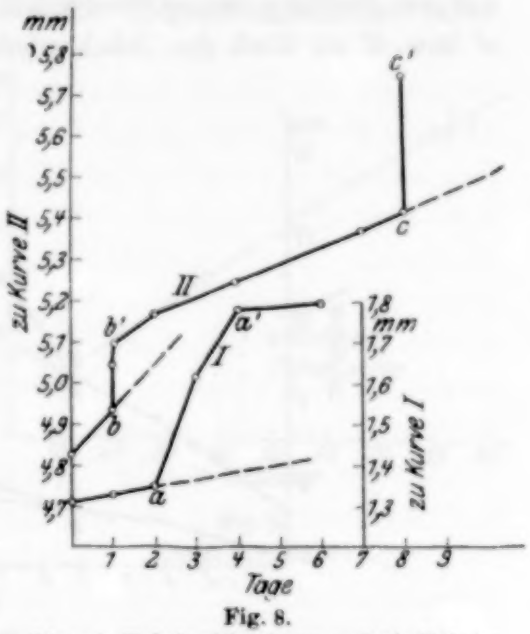


Fig. 8.
Lineare Rekristallisationsgeschwindigkeit, Kurve I, Nr. 609, a bis a' 60°, Kurve II, Nr. 628, b bis b' 100° ($2 \cdot 1/2^{h}$), c bis c' 200° ($1/4^{h}$), sonst Zimmertemperatur.

der Messungen ausdrückte) die Verschiebungen zweier paralleler Korngrenzen gegen einen Fixpunkt. Wieder ergeben sich streckenweise konstante Wachstumsgeschwindigkeiten, dann aber auch sprungweise Änderungen, die zeitweilig bis zum anscheinend völligen Stillstehen der Korngrenzen herabgehen können*. Die weiteren Schicksale des Stückes zeigt Fig. 8 (Kurve II). Bei b wurde es im Ofen auf 100° C erwärmt, nach einer halben Stunde gemessen, hierauf wieder eine halbe Stunde im Ofen belassen. Von b' blieb es auf Zimmertemperatur, bei c kam es wieder in den Ofen, die Temperatur war aber jetzt auf 200° C eingestellt worden. Die Erhitzungs-

* Dies erinnert an die von J. Hume und J. Colvin (Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 635, 1929) beobachteten Ruhepausen bei chemischen Umwandlungen in festen Kristallen.

dauer betrug nur eine Viertelstunde. Es gilt hier wieder das zuletzt über 609 Gesagte.

Die Versuchsergebnisse lassen sich zwanglos folgendermaßen deuten. Im homogenen Material schreitet die Korngrenzenverschiebung streng linear vorwärts. Unterschiede in der Geschwindigkeit, die meist sprungweise auftreten, sind wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die benutzten Stücke nie ganz homogen beansprucht sind, so daß Gebiete, die das Wachstum begünstigen (spannungsreichere), an solche grenzen, in denen die Bedingungen ungünstiger sind (spannungsärmere). Temperaturerhöhung bewirkt selbstverständlich eine Beschleunigung des Wachstums des Kornes, außerdem aber auch eine ohne wesentliche Kornbildung vor sich gehende Entspannung (Erholung) des ganzen deformierten Stückes, so daß mit der Zeit die Geschwindigkeit abnimmt und nach Rückkehr zur Ausgangstemperatur jetzt kleinere Werte zeigt als vor der Erwärmung. Die mit der Zeit eintretende Abnahme der Geschwindigkeit ist wohl nicht identisch mit der von Tammann* bei der Kornvergröberung des Camphers und des Eises beobachteten und auf Ausscheidung von Verunreinigungen

Stück	Temperatur	Rekristallisationsgeschwindigkeit in mm per Tag
Nr. 609. Fig. 6, Grenze I		
a	25° C	0,36
	35	0,74
a'	35	0,23
	25	0,145
Grenze II		
b	25	0,072
	35	0,174
b'	35	0,066
	25	0,0233
Fig. 8		
a	18	0,0175
	60	0,271
a'	60	0,164
	17	0,0155
Nr. 628. Fig. 8		
b	18	0,099
	100	5,424
b'	100	2,592
	18	0,076
c	18	0,050
	200	31,58

* G. Tammann u. K. L. Dreyer, l. c., siehe auch G. Tammann, ZS. f anorg. Chem. **185**, 1, 1930; G. Tammann u. W. Crone, ebenda **187**, 289, 1930.

zurückgeführten und befolgt keineswegs das von Tammann gefundene $\sqrt{t}$-Gesetz.

Die Messungen bei verschiedenen Temperaturen lassen nun prüfen, ob die Temperaturabhängigkeit der linearen Rekristallisationsgeschwindigkeit auch durch eine van't Hoffsche Gerade gegeben ist. Dies ergibt sich aus der Fig. 9, in welcher alle bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Geschwindigkeiten (vgl. die obenstehende Tabelle) auf die zugehörige, bei 18° C gemessene als Einheit bezogen sind; bei der Messungsserie zwischen 25 und 35° C wurde die Geschwindigkeit bei 25° unter Zugrundelegung der van't Hoffschen Beziehung auf 18° C reduziert. Die Neigung der in Fig. 9 eingezeichneten Geraden* ergibt für die Konstante C den Wert 5300. Eine Unsicherheit der Methode liegt darin, daß man nicht weiß, ob sich die Geschwindigkeit ohne Temperaturerhöhung nicht auch etwas abgeändert hätte. Bemerkenswert ist, daß der so gefundene Mittelwert dem früher für gleich behandeltes Steinsalz, aber auf ganz anderem Wege gefundenen Werte 5400 so nahe kommt.

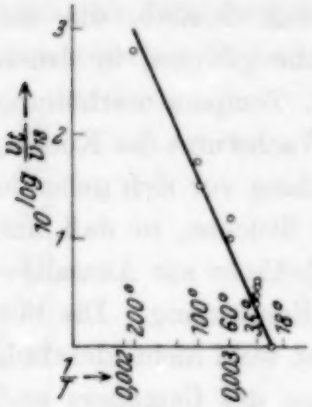


Fig. 9.
Lineare Rekristallisationsgeschwindigkeit des gepreßten Steinsalzes.

Außer am Farbunterschied sind die Grenzen der Rekristallisationshöfe wenigstens, wenn sie gut entwickelt sind, bei passender Beleuchtung auch an lebhaft spiegelnden Reflexen kenntlich und sie können in ihrem Fortschreiten auch an der Hand dieser Glanzlichter verfolgt werden, wenn das Stück schon ganz abgeblaßt ist. Ja, die Verfärbung ist eigentlich nur mehr nötig, um festzustellen, welche das gepreßte Stück durchziehenden Spaltflächen tatsächlich den Grenzen von Rekristallisationshöfen entsprechen.

Fig. 10 zeigt das Stück Nr. 609, etwa zweimal vergrößert, so aufgenommen, daß die Reflexe an den Grenzflächen deutlich hervortreten. Die Aufnahmen verdanke ich Herrn F. Urbach.

Die hier gemessenen Grenzflächen erweisen sich als nahezu, wenn auch nicht genau senkrecht zur Basis der Steinsalzplatte, so daß sich die Vorrückungsgeschwindigkeit senkrecht zur Korngrenze von der oben bestimmten Projektion auf die Basis nur unwesentlich unterscheiden wird. An der

* Anmerkung zur vorliegenden auszugsweisen Veröffentlichung: Ob die leichte, durch die Lage der Beobachtungspunkte ausgedrückte Krümmung reell ist, läßt sich noch nicht entscheiden.

Spiegelung sind aber manchmal auch andere Korngrenzen im Innern eines Stückes zu erkennen, die ganz verschiedene Lagen haben, z. B. gegen die Basis nur wenig geneigt sind.

Die Tatsache, daß diese sich weiter durch das Salzstück vorschiebenden Flächen spiegelnd erscheinen, ist sehr bemerkenswert. Das Spiegeln bedeutet eine optische Diskontinuität von der Größenordnung der Lichtwellenlängen. Trotzdem wächst die Fläche normal weiter, lagert also aus der Umgebung Ionen an sich an. Eine nähere Untersuchung mit der Lupe läßt allerdings auf dem hellen Untergrunde der spiegelnden Flächen

Fig. 10.
Spiegelnde Korngrenzen im rekristallisierenden Steinsalz.

unregelmäßig verteilte dunkle Stellen erkennen, die Brücken zwischen den rekristallisierten und den noch verformten Teilen entsprechen könnten*.

* An einer der eben erwähnten, zur Basis nur wenig geneigten inneren Grenzebenen zeigten sich Farben dünner Blättchen und jene Brücken in Form von mehr weniger regelmäßig angeordneten, stellenweise in Reihen punktförmiger Erhöhungen aufgelösten Rippen; diese Ebene war sicher erst durch Rekristallisation gebildet worden, es konnte aber noch nicht festgestellt werden, ob sie im derzeitigen Zustand noch weiter wächst. Messungen an den Rändern dieser Fläche ergaben eine Zunahme ihrer Ausdehnung, ohne daß hieraus auf ein Wachstum normal zur Fläche geschlossen werden konnte. Nach einer Pause von einigen Tagen war die Fläche bis auf spärliche Reste verschwunden.

Immerhin wird man das Wachstum dieser Flächen nur durch eine weitgehende Beweglichkeit der an die Fläche herangebrachten Ionen auf dieser Fläche erklären können, wie sie für Atome von Volmer und Estermann* in ihren bekannten Versuchen nachgewiesen worden ist.

Die gefundenen C-Werte sprechen für die Smekalsche Auffassung**, daß die Rekristallisation durch die „Lockerionen" vermittelt wird, da sonst wesentlich höhere Werte zu erwarten wären. Der hemmende Einfluß der Bestrahlung auf die Rekristallisation***, der auch durch Röntgenaufnahmen G. Ortners nachgewiesen ist, spricht ebenfalls für die Smekalsche Ansicht, daß Verfärbung und Rekristallisation sich an denselben „Lockerstellen" des Kristalls abspielen. Es konnte daher erwartet werden, daß verschieden erzeugte NaCl-Kristalle sich auch in bezug auf die Rekristallisation verschieden verhalten würden. Dies trifft auch zu.

Die Ausdehnung der Versuche auf „reine" NaCl-Kristalle, die nach einem vereinfachten Kyropoulosverfahren im Radiuminstitut von den Herren F. Blank, F. Urbach**** und St. Pelz hergestellt worden waren, ergab auch nach Pressung auf 2000 kg/cm² eine viel geringere Rekristalli-

* M. Volmer u. I. Estermann, ZS. f. Phys. **7**, 1, 1921.

** A. Smekal, ZS. f. Phys. **55**, 289, 1929. Im Hinblick auf die Diskussion von W. Jost (ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 88, 1929; **7**, 234, 1930) und A. Smekal (ebenda **6**, 103, 1929) über des letzteren Anschauungen in bezug auf Leitfähigkeit und Diffusion in Ionenkristallen ist es vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß die experimentellen Ergebnisse vorliegender Arbeit von ihr selbstverständlich nicht berührt werden. Ohne dem Ausgang dieser Diskussion vorgreifen zu wollen oder zu können, möchte der Verfasser doch der Meinung Ausdruck geben, daß man bei der Erklärung der „empfindlichen" Kristalleigenschaften ohne eine der Smekalschen zumindest sehr ähnliche Annahme kaum auskommen wird.

*** In der ersten Mitteilung war vorbehaltlich weiterer Versuche die Vermutung ausgesprochen worden, daß die Bestrahlung selbst auf die Rekristallisation beschleunigend wirken könnte. Die fortgesetzte Untersuchung hat aber für die Tatsachen, welche zu dieser Vermutung geführt hatten, nämlich die viel weitergehende Rekristallisation der jetzt längere Zeit der Bestrahlung ausgesetzten Salzstücke gegenüber den über 2 Jahre alten, stets nur kurz bestrahlten Stücken, eine viel naheliegendere Erklärung geliefert: die neueren Stücke waren zufälligerweise durchweg wesentlich größer als jene alten; da das Auftreten besonders wachstumsfähiger Keime ein rein zufälliges Ereignis ist, wächst die Wahrscheinlichkeit hierfür mit der Größe des Stückes. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich, wie sie für das Auskristallisieren unterkühlter Flüssigkeiten von L. v. Pfaundler (Ber. d. Naturwiss.-Med. Ver., Innsbruck, 1875) in einer viel zu wenig beachteten Abhandlung vorausgesehen und von N. Stücker (Wiener Ber. **114** [2a], 389, 1905) u. a. bestätigt worden sind. Zahlreiche Versuche mit annähernd gleich großen Stücken haben bei schwach bestrahlten, mäßig gepreßten Stücken nie einen beschleunigenden Einfluß der Bestrahlung gezeigt.

**** F. Blank u. F. Urbach, Mitt. d. Instituts f. Radiumforschung Nr. 240; Wiener Ber. **138** [2a], 701, 1929.

sationstendenz als bei natürlichem Steinsalz. Die Herstellung eines Diagramms, wie das in Fig. 2 für natürliches Steinsalz wiedergegebene, gelang nicht, weil die Beurteilung der Rekristallisation auf Grund der Verfärbung hier viel unsicherer ausfiel als beim natürlichen. Es treten nämlich überhaupt nicht einzelne größere Rekristallisationshöfe auf, sondern die Stücke ändern mit wachsender Erhitzungsdauer kontinuierlich im ganzen ihre Farbe — im Lichte von Blau über Lila zu Orangegelb —, so daß kein scharfes Kriterium für den Beginn der Rekristallisation gegeben ist. Immerhin zeigen die Zahlen der folgenden Tabelle, wie viel länger im Vergleich mit natürlichen Steinsalzen bei sonst gleicher Behandlung ein aus der Schmelze gezogener, gepreßter NaCl-Kristall auf der betreffenden Temperatur gehalten werden muß, um bei der Bestrahlung gelb und nicht blau zu werden.

Temperatur	Natürliches Steinsalz	Gezogenes NaCl
20°	14 Tage	?
60	2 „	?
100	15 Stunden	Länger als 7 Tage
150	30 Minuten	„ „ 7 „
200	15 „	30 Minuten?
250	5 „	2 Stunden
300	2 „	30 Minuten
350	1 „	2 „

Unmittelbar nach der Bestrahlung, bevor die Stücke dem Lichte länger ausgesetzt worden sind, sehen die gezogenen NaCl-Stücke oft so aus, als hätten sie im ganzen die Mischfarbe, die sich durch Vermischung der an gleichbehandelten natürlichen Steinsalzkristallen auftretenden verschiedenen Farben der rekristallisierten und nicht rekristallisierten Gebiete ergeben würde. Dies deutet wohl darauf hin, daß in den gepreßten Schmelzflußkristallen sich die Rekristallisation nur in mikroskopisch kleinen Gebieten abspielt, die aber in sehr großer Zahl über das ganze Stück verteilt sind. Herrn Ortners* Röntgenuntersuchung hat nun ergeben, daß gepreßte Schmelzflußkristalle, die so lange erhitzt worden waren, daß sie bei der folgenden Bestrahlung gelb wurden, keine Spur von Laueflecken zeigen. Die Verfärbungsmethode weist hier feinere Veränderungen nach, als die Röntgenanalyse erfassen kann. Man wird annehmen dürfen, daß sich die Schmelzflußkristalle nach dem Pressen von den natürlichen gepreßten

* Siehe G. Ortner, Mitt. d. Instituts f. Radiumforschung Nr. 256; Wiener Ber. **139** [2a], 271, 1930. Im übrigen zeigen die Ortnerschen Aufnahmen an *natürlichem*, gepreßtem Steinsalz aufs schönste die fortschreitende Rekristallisation durch das Auftreten und Wachsen der Laueflecke an, in Übereinstimmung mit der Verfärbungsmethode.

Steinsalzstücken dadurch unterscheiden, daß sie eine viel größere Zahl von Kristallkeimen enthalten, denen aber eine geringere Wachstumstendenz zukommt.

Da nicht nur Schmelzen und Erstarren, sondern schon Tempern bei Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt eine ganze Reihe von Kristalleigenschaften beeinflußt*, wurden Rekristallisationsversuche auch mit getempertem, natürlichem Steinsalz angestellt**. Zunächst konnte festgestellt werden, daß selbst achttägiges Erwärmen auf 200° C die Rekristallisationsgeschwindigkeit des nach dem Tempern gepreßten Steinsalzes nicht merklich beeinflußt***. Hingegen genügt ein nur $1^1/_2$stündiges Erhitzen auf etwa 700° C, also noch rund 100° C unter dem Schmelzpunkt, um, was die Rekristallisation betrifft, das natürliche Steinsalz den Schmelzflußkristallen weitgehend anzunähern. Ebensolches Tempern der Schmelzflußkristalle hatte keine merkliche Wirkung. Die folgenden Beispiele, aus zahlreichen Versuchen herausgegriffen, mögen dies veranschaulichen.

Wie man sieht, zeigen unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen nur die natürlichen ungetemperten Steinsalzstücke (von Friedrichshall) begonnene bis vollständige Rekristallisation. Ohne eine besondere Hypothese aufzustellen, kann man aus den Versuchen folgern, daß Schmelzflußkristalle und hochgetempertes natürliches Steinsalz — zusammenfassend könnte

---

* Siehe A. Smekal, Phys. ZS. **31**, 229, 1930.

** Gelegentlich dieser Versuche wurden auch einige qualitative vergleichende Beobachtungen über die Ver- und Entfärbung von getempertem und ungetempertem ungepreßtem Salz angestellt. Es zeigte sich, daß hoch getempertes natürliches Steinsalz sich unter Radiumbestrahlung wesentlich rascher verfärbt, im Lichte sich aber auch weit rascher *ent*färbt als ungetempertes. In dieser Beziehung nähert sich also das getemperte Steinsalz den Schmelzflußkristallen, allein es wird rein gelb und nicht rötlich wie die Schmelzflußkristalle. Diese und ähnliche Beobachtungen lassen es als zweifelhaft erscheinen, ob die in einer früheren Mitteilung (Mitt. d. Instituts f. Radiumforschung Nr. 237; Wiener Ber. **138** [2a], 483, 1929) vorgenommene Identifizierung der Farbzentren des gezogenen NaCl mit den Farbzentren zweiter Art des natürlichen Steinsalzes stichhaltig ist. Es scheint jetzt wahrscheinlicher, daß die rötlichen Farbzentren des gezogenen NaCl ganz eigener Art sind. Die viel intensivere Wirkung von Kathodenstrahlen läßt auch im gezogenen NaCl die gelben FZ 1, die im natürlichen Steinsalz überwiegen, nachweisen. Hierüber soll bei einer späteren Gelegenheit berichtet werden.

*** Dies schließt wohl aus, daß Feuchtigkeitseinschlüsse wesentlich an der Rekristallisation beteiligt sein könnten. Daß auch äußere Feuchtigkeit nicht wesentlich mitspielen dürfte, dafür spricht einerseits, daß die Bestrahlungsversuche, bei denen Rekristallisation eintrat, in einem mit Chlorcalcium trocken gehaltenen Exsikkator angestellt wurden, andererseits Rekristallisation an einer bestimmten Stelle durch Aufsetzen eines allmählich verdunstenden Wassertropfens nicht erzwungen werden konnte.

Nr.	Art der Kristalle	Getempert $1^1/_2$ Stunde bei 700° C	Erhitzung nach Pressen auf 2000 kg/cm²	Farbe bei der Bestrahlung
595	Schmelzflußkristall	ja	2 Tage auf 150° C	graugelb
596	„	nein	2 „ „ 150	„ „
597	Natürl. Steinsalz .	ja	2 „ „ 150	gelblichgrau
598	„ „ .	nein	2 „ „ 150	gelblichgrau mit hellen Flecken
599	Schmelzflußkristall	ja	3 „ „ 150	gelblicholiv
600	„	nein	3 „ „ 150	„
601	Natürl. Steinsalz .	ja	3 „ „ 150	graugrün
602	„ „	nein	3 „ „ 150	elfenbein mit grau-grünen Stellen
612	„ „	„	15 Min. auf 250	grau
613	„ „	ja	15 „ „ 250	„
614	Schmelzflußkristall	nein	15 „ „ 250	braun
615	Natürl. Steinsalz .	„	1 Stde. „ 250	elfenbein
616	„ „	ja	1 „ „ 250	graugelb
617	Schmelzflußkristall	nein	1 „ „ 250	braun

Nr.	Art der Kristalle	Farbe im Licht	Rekristallisation
595	Schmelzflußkristall . . .	lilablau	keine
596	„	etwas mehr blau	„
597	Natürl. Steinsalz	lilablau	„
598	„ „	lilablau mit gelben Flecken	begonnen
599	Schmelzflußkristall . . .	blaulila	keine
600	„	„	„
601	Natürl. Steinsalz	„	„
602	„ „	elfenbein, hier u. da Spur lila	fast vollständig
612	„ „	lila	keine
613	„ „	„	„
614	Schmelzflußkristall . . .	„	„
615	Natürl. Steinsalz	elfenbein	vollständig
616	„ „	lila	keine
617	Schmelzflußkristall . . .	„	„

man sagen: thermisch stark beanspruchtes NaCl — nach dem Pressen sehr zahlreiche Rekristallisationskeime mit geringer Wachstumstendenz aufweisen, natürliche ungetemperte Steinsalzkristalle dagegen nur vereinzelte Keime mit starker Wachstumstendenz.

Die Feststellung der Rekristallisation des Steinsalzes bei Zimmertemperatur hat nichts Überraschendes, da Rinne mittels Röntgenaufnahmen die Rekristallisation des Sylvins bei Zimmertemperatur und die des Steinsalzes bis herab zu 100° nachgewiesen hat. Was die hier zum erstenmal angewendete Verfärbungsmethode auszeichnet, ist der Umstand, daß sie sofort einen Überblick über die Ausdehnung der Rekristallisationsgebiete liefert und in bequemer Weise ihr Fortschreiten verfolgen läßt.

Wien, Institut für Radiumforschung.

Die ultraroten Spektren von H_2O, H_2S, H_2Se.

Von **Walter Mischke** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1930.)

Es wurde das Absorptionsspektrum des H_2S im Gebiet 0,8 bis 18 μ gemessen. Außer den schon von W. Coblentz gemessenen Banden wurden im kurzwelligen Gebiet noch zwei weitere Absorptionsstellen gefunden: bei 1,57 und 1,92 μ. Im langwelligen Ultrarot (bei 14,6 μ) wurde eine bisher unbekannte intensive Bande gefunden, womit das ganze Rotationsschwingungsspektrum des H_2S erforscht zu sein scheint. Das Spektrum des Selenwasserstoffs wurde ebenfalls von 0,8 bis 18 μ aufgenommen. Es weist vier getrennt liegende Absorptionsbanden auf: bei 2,3; 3,33; 4,25; 8,5 μ. Der Absorptionsstreifen bei 8 μ zeigt eine komplizierte Feinstruktur. Es wird versucht, die Rotationsschwingungsbanden der einzelnen Gase H_2O, H_2S, H_2Se einander zuzuordnen. Hinsichtlich der Schwingungsfrequenzen wird für das H_2S-Spektrum ein Frequenzschema aufgestellt. Auf Gesetzmäßigkeiten in der Feinstruktur der 8 μ-Bande des H_2S wird hingewiesen. Ein Mittelwert für das Trägheitsmoment der H_2S-Molekel wird aus einer der beobachteten Banden und aus dem von Rubens mitgeteilten Rotationsspektrum berechnet und mit den Werten verglichen, die sich aus dem von Hund angegebenen Molekülmodell ergeben.

Während sich die ultraroten Absorptionsspektren zweiatomiger Gase, besonders der Halogenwasserstoffe, nach genauen Untersuchungen* der Theorie mit weitgehender Übereinstimmung einordnen ließen**, ist die Deutung der Spektren mehratomiger Gase bisher nur teilweise gelungen. In den Formeln geht für den Abstand der Einzellinien einer Bande im Nenner das Trägheitsmoment der Molekel ein, d. h. der Linienabstand wird um so größer, je kleiner das Trägheitsmoment der Molekel ist. Selbst bei großem Auflösungsvermögen der benutzten Apparatur wird nur für relativ kleine Trägheitsmomente der Linienabstand so groß, daß eine Trennung der Banden in Einzellinien noch gelingt. So muß man sich bei der Auswahl der mehratomigen Gase auf die mit möglichst kleinem Trägheitsmoment beschränken. Am günstigsten wird es sein, wenn die Molekel außer den H-Atomen nur *ein* schweres Atom enthält. Dann liegt nämlich der Schwerpunkt des Moleküls sehr nahe bei dem schweren Atom, das dann nur wenig zum Trägheitsmoment beiträgt.

Zunächst ist deshalb, vielleicht auch wegen seiner einfachen Darstellung, der Wasserdampf zur Untersuchung herangezogen worden***,

---

* H. M. Randall u. E. S. Imes, Phys. Rev. **15**, 152, 1920; E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.

** A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 460, 1920.

*** G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476, 1918; W. W. Sleator u. E. R. Phelps, Astrophys. Journ. **62**, 28, 1925.

wobei sich sehr komplizierte Feinstrukturen in den Einzelbanden ergaben. Dieses komplizierte Verhalten beruht darauf, daß ein dreiatomiges Molekül sich im allgemeinen wie ein unsymmetrischer Kreisel verhält, falls nicht alle drei Atome in einer Geraden angeordnet sind, wie man es sich beim CO_2 vorstellt*. Beim Wasserdampf, wie beim Schwefel- und Selenwasserstoff ist jedoch, wie man aus der komplizierten Feinstruktur der Spektren ersieht, keins der Hauptträgheitsmomente gleich Null, also nur die Dreiecksgestalt anzunehmen**. Demnach wäre nur mit Hilfe der Theorie des unsymmetrischen Kreisels eine Deutung der Feinstruktur in den Banden möglich. Obwohl nun die Quantelung des asymmetrischen Kreisels genau durchgerechnet worden ist***, konnte dennoch die komplizierte Feinstruktur in den H_2O-Banden im einzelnen nicht gedeutet werden, wenn auch hinsichtlich der Schwingungsfrequenzen schon manches klarer und übersichtlicher wurde****.

Wegen dieser etwas unbefriedigenden Deutung des H_2O-Spektrums schien es wünschenswert, einmal verwandte dreiatomige Gase, wie den Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff systematisch durchzumessen, weil angenommen wurde, daß sich wegen der chemischen Verwandtschaft von O, S, Se möglicherweise gewisse Beziehungen zwischen den einzelnen Spektren zeigen würden.

Das Schwefelwasserstoffspektrum wurde bereits um 1900 im Gebiet 2,5 bis 12 μ von Coblentz† untersucht, der einige schwache Banden fand, die jedoch nicht aufgelöst sind, da er bei seinen Messungen allein das Steinsalzprisma benutzte. Seit jener Zeit sind nun die experimentellen Methoden wesentlich verbessert worden, so daß anzunehmen war, daß sich jetzt neue Einzelheiten zeigen würden. Während meiner Arbeiten veröffentlichte Rollefson†† Untersuchungen über zwei Teilbanden des H_2S-Spektrums, die mit meinen Ergebnissen im wesentlichen im Einklang stehen. Auf beide Arbeiten wird später im Zusammenhang bei der Besprechung der Ergebnisse noch genauer eingegangen.

Apparatur und Versuchsanordnung. Als Strahlungsquelle wurde ein Nernstbrenner benutzt, der aus einer Akkumulatorenbatterie gespeist

---

* A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926.
** F. Hund, ebenda **31**, 81, 1925.
*** H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ebenda **53**, 553, 1929; **58**, 217, 1929.
**** G. Hettner, ebenda **31**, 273, 1925.
† W. W. Coblentz, Investigation of Infra-Red Spectra, Part I, 1905.
†† A. H. Rollefson, Phys. Rev. **34**, 604, 1929.

wurde. Die Stromstärke wurde an einem ständig eingeschalteten Amperemeter geprüft.

Aus den Kurven von Coblentz war sogleich zu ersehen, daß sich bei einer Schichtdicke von 6 cm nur schwache Banden gezeigt hatten. Als Absorptionsgefäß wurde deshalb ein Glasrohr von 30 cm Länge und 4,5 cm lichter Weite benutzt, das an beiden Enden durch Steinsalzfenster* verschlossen wurde. Sie waren mit Wachs-Kolophonium aufgekittet. Es erwies sich als vorteilhaft, an das Absorptionsgefäß noch ein Ansatzrohr anzusetzen, in das ein Schiffchen mit Phosphorpentoxyd gebracht wurde, wodurch dem Gase die letzten Spuren von Feuchtigkeit entzogen wurden. Das Rohr konnte mittels einer Klappvorrichtung** in den Strahlengang gebracht oder aus ihm entfernt werden. Zur Zerlegung der Strahlung wurde das Rubenssche Ultrarotspiegelspektrometer mit Wadsworthanordnung*** zur Erhaltung des Minimums der Ablenkung benutzt. In Tabelle 1 sind die in den einzelnen Spektralgebieten benutzten Prismen angegeben.

Tabelle 1.

1 Spektralgebiet μ	2 Prismensubstanz	3 Material des Klappschirms
0,8 — 4,0	Quarz	Weißblech
4,0 — 9,0	Flußspat	Glas
9,0 — 13,0	Steinsalz	Glas
13,0 — 18,0	Sylvin	Flußspat

Bei der Wellenlängenbestimmung wurde von der *D*-Linie des Natriums ausgegangen, und die Brechungsindizes wurden aus den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein**** entnommen.

Zur Messung der Strahlungsintensität wurde ein Mikroradiometer benutzt, das sich auf einer Juliusschen Aufhängung befand. Das Instrument hatte eine Empfindlichkeit von 1600 Skalenteilen, bezogen auf 1 m Hefnerkerzen- und Skalenabstand.

Der Klappschirm, der der Strahlung den Weg freigab oder abschnitt, befand sich zwischen Strahlungsquelle und Absorptionsgefäß. In der letzten Spalte der Tabelle 1 ist das in den einzelnen Spektralgebieten als

---

* Die Steinsalzplatten wurden mir von Herrn Prof. Dr. Johnsen liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

** Vgl. z. B. W. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 589, 1913.

*** F. L. O. Wadsworth, Phil. Mag. **38**, 337, 1894.

**** Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, Bd. 2.

Schirm benutzte Material angegeben. Durch Verwendung eines für kurzwelligere Strahlung durchlässigen Materials wird bekanntlich die Verunreinigung der Strahlung unschädlich gemacht.

Der Strahlengang war danach folgender:

Die Strahlung des Nernstbrenners passierte zunächst den Klappschirm S, ging dann durch das Absorptionsrohr A, wurde am Silberhohlspiegel H_1 ($f_1 = 15$ cm) und am Silberplanspiegel P_1 reflektiert, so daß ein Bild des Glühstiftes des Nernstbrenners auf dem Kollimatorspalt des Spektrometers entstand. Nach Zerlegung im Spektrometer gelangte die Strahlung durch einen Ausschnitt in den Mikroradiometerraum, wo sie durch Reflexion an dem Silberhohlspiegel H_2 ($f_2 = 18$ cm) auf das Thermoelement des Empfängers konzentriert wurde.

Um die Silberspiegel möglichst gegen den schädlichen Einfluß der Zimmerluft zu schützen, wurden sie bei Nichtgebrauch durch Kappen

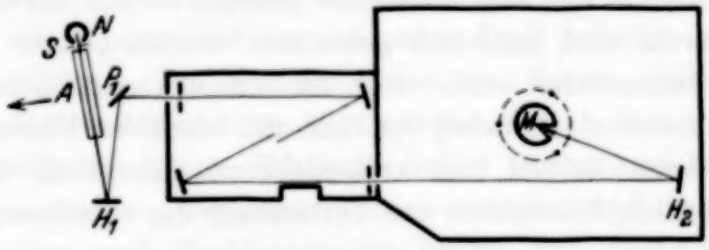


Fig. 1. Strahlengang (schematisch).

aus Fließpapier geschützt, das in gesättigter Bleiacetatlösung getränkt war. Beim Arbeiten mit H_2S und H_2Se erwies sich diese Maßnahme als notwendig.

Herstellung der Gase. Große Sorgfalt wurde auf eine möglichst reine Darstellung des Schwefelwasserstoffs gelegt, zumal oft die Ansicht vertreten wird, daß das Gas recht unbeständig sei und sich sehr leicht zersetze; schreibt doch Coblentz: „It was noticed that the bands were not so intense after the gas had stood a while in the mercury gasometer". Wegen der großen Giftigkeit des Gases wurde unter einem Abzug entwickelt.

Als Ausgangssubstanzen wurden Salzsäure, analytisch rein ($s = 1{,}19$), und Bariumsulfid benutzt, das von der Firma Schering-Kahlbaum synthetisch hergestellt wird und deshalb äußerst rein in den Handel gebracht werden kann:

$$BaS + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2S.$$

In einen Rundkolben wurde BaS getan, dem aus einem Tropftrichter Salzsäure zugeführt wurde. In einer dahinter geschalteten Waschflasche

mit destilliertem Wasser wurde das Gas gewaschen und dann zur Trocknung durch ein 50 cm langes, mit Phosphorpentoxyd gefülltes Trockenrohr geleitet. Von hier strömte es in das Absorptionsgefäß, wodurch die Luft aus dem Rohre verdrängt wurde.

Zunächst wurden orientierende Vorversuche angestellt, die ergaben, bei welcher Entwicklungszeit das Rohr sicher gasgefüllt war. Hierzu wurde eine bestimmte Zeit entwickelt, dann das Rohr in den Strahlengang gebracht und an Stellen starker Absorption, die aus Coblentz' Kurven entnommen wurden, untersucht. Diese Vorversuche wurden mehrmals wiederholt, und so ergab sich eine Entwicklungszeit von ungefähr 25 Minuten. Auch erwies es sich als günstig, zunächst intensiver zu entwickeln, um eine Mischung des durchströmenden Gases mit der im Rohre befindlichen Luft möglichst zu vermeiden und die Luft schnell aus dem Rohre herauszudrücken. Dann wurde durch Einregulieren der Tropfvorrichtung die Entwicklung schwächer gestellt, so daß der Gasstrom in dem Trockenrohr auch gründlich getrocknet werden konnte. Am Ende des Entwicklungsgefäßes wurde nach Entnahme verschiedener Knallgasproben der Gasstrom entzündet, der dann mit bläulicher Flamme brannte. Wegen der Angreifbarkeit von vulkanisiertem Kautschuk wurden, wie Moser* empfiehlt, Glasschliffe zur Verbindung der einzelnen Apparaturteile benutzt.

Unter Beachtung all dieser Vorsichtsmaßregeln gelang es, ein Gas herzustellen, das recht beständig war: Der Schwefelwasserstoff befand sich einen Monat im Absorptionsrohr, ohne daß sich im Absorptionsvermögen irgendwelche Änderungen gezeigt hätten. Merkliche Verunreinigungen kann das Gas auch nicht enthalten haben, andernfalls hätten sich bei den verschiedenen Entwicklungsproben Schwankungen im Absorptionsvermögen bemerkbar machen müssen.

Zur Herstellung des Selenwasserstoffs wurden nach Hempel und Weber** Seleneisen*** und Salzsäure als Ausgangsmaterialien gewählt. Nach Angaben dieser Forscher enthält das entweichende Gas bis zu 90% H_2Se. Die Entwicklungsapparatur war die gleiche wie bei der Herstellung des Schwefelwasserstoffs. Jedoch kam der Prozeß bei gewöhnlicher Temperatur nicht recht in Gang, so daß mit einem Bunsenbrenner Wärme zu-

---

* L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart, Verlag Enke, 1920.

** W. Hempel u. G. Weber, ZS. f. anorg. Chem. **77**, 48, 1912.

*** Die Beschaffung des Seleneisens machte einige Schwierigkeiten, da auf unsere Bitte hin die Firma Kahlbaum erst nach orientierenden Vorversuchen das Präparat herstellen konnte.

geführt werden mußte. Auch hier hatte die Gasentwicklung sehr vorsichtig zu geschehen, da der Selenwasserstoff bei weitem den Schwefelwasserstoff an Giftigkeit übertrifft. Das Gas ruft sehr leicht schwere Augenentzündungen und Kopfschmerzen hervor neben starker Reizung der Tränendrüsen.

Zur Reinheit des Gases wäre vielleicht noch zu sagen, daß sicherlich einige Prozent Wasserstoff beigemischt waren, die sich im Spektrum jedoch nicht bemerkbar machen, sondern nur eine geringe Verminderung der wirksamen Schichtdicke zur Folge haben konnten.

Meßreihen und Ergebnisse. Nachdem das Spektrometer für ein bestimmtes Prisma justiert war, wurden zunächst die Spalte so eingestellt, daß die Ausschläge des Mikroradiometers bei eingeklapptem Rohr in dem zu untersuchenden Spektralgebiet nicht unter 2 cm sanken. Die Reinheit der Strahlung wurde durch Einschalten geeigneter Platten in den Strahlengang geprüft; doch konnte bis 18 μ keine merkliche Verunreinigung festgestellt werden. Der Abstand der Meßpunkte wurde so gewählt, daß mindestens zwei Punkte auf das von einem Spalt bedeckte Wellenlängenintervall entfielen. Bei der Aufnahme des Selenwasserstoffspektrums wurden die Meßpunkte nicht so dicht gewählt, jedoch stets auf jede Spaltbreite ein Meßpunkt gelegt. Für jedes Gebiet wurden zwei Beobachtungsreihen aufgenommen. Gemessen wurden zunächst drei Ausschläge ohne Rohr und dann nach Einklappen des Rohres drei Ausschläge mit gasgefülltem Rohr. Zur Berechnung des Absorptionsvermögens wurden die Mittelwerte dieser einzelnen Messungen benutzt.

Hat man nun die Rohrabsorption — sie betrug durchschnittlich 16% —, das sind die Reflexionsverluste, die die einfallende Strahlung an den Steinsalzfenstern erleidet, an einzelnen Stellen bestimmt, so kann man sich ein genaues Durchmessen der Luftkurve in den Gebieten sparen, in denen um 16% Absorption gemessen wird. Nur im ganz kurzwelligen Ultrarot — von 0,8 bis 1,2 μ — waren die Reflexionsverluste größer; hier machen sich die unvollkommene Politur und die allmählich fortschreitende Korrosion der Steinsalzplatten bemerkbar, obwohl bei Beobachtung mit bloßem Auge die Platten sehr klar zu sein schienen. Bei 0,8 μ wurden 23%, bei 1,2 μ noch 19% Strahlungsverluste gemessen. So mußte in diesem Gebiet die Luftkurve genau aufgenommen werden, ebenso von ungefähr 14 μ ab, wo die Steinsalzplatten selbst selektiv zu absorbieren beginnen. Dazu wurde das Gas aus dem Absorptionsrohr mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und getrocknete Luft nachgesaugt.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt. Zum Vergleich wurde auch das Wasserdampfspektrum nach Hettner in gleichem

Maßstab aufgezeichnet (Fig. 4). Das Schwefelwasserstoff- und das Selenwasserstoffspektrum umfassen das Gebiet von 0,8 bis 18,0 μ, also

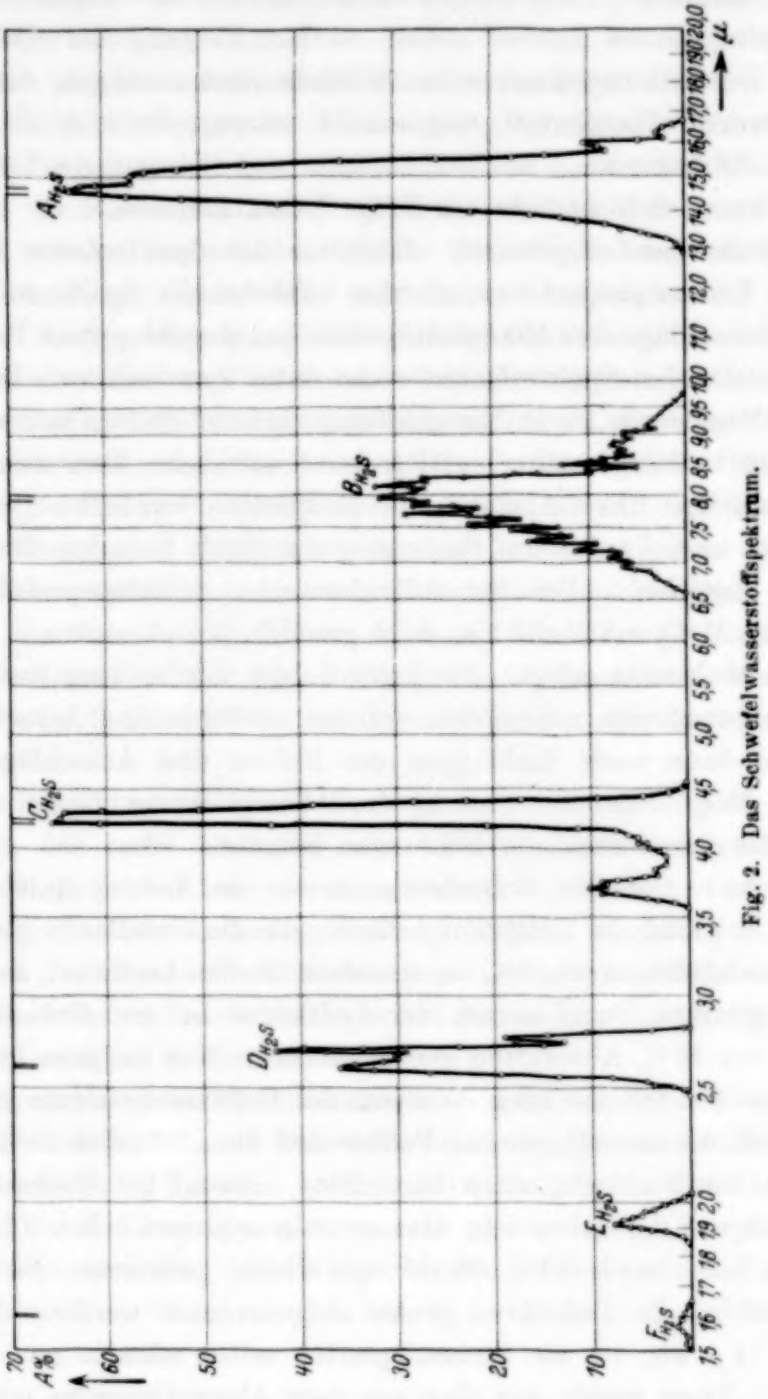


Fig. 2. Das Schwefelwasserstoffspektrum.

ungefähr je $4^1/_2$ Oktaven. In der Gesamtdarstellung der Spektren sind als Abszissen die Logarithmen der Wellenlängen und als Ordinaten das Absorptionsvermögen, d. i. die Absorption in Prozenten der einfallenden

Strahlung, aufgetragen. Außerdem sind einige interessantere Banden noch in vergrößertem Maßstab (Fig. 5 bis 7) zur Darstellung gebracht, da Einzelheiten der Feinstruktur in der Gesamtdarstellung nicht ganz deutlich

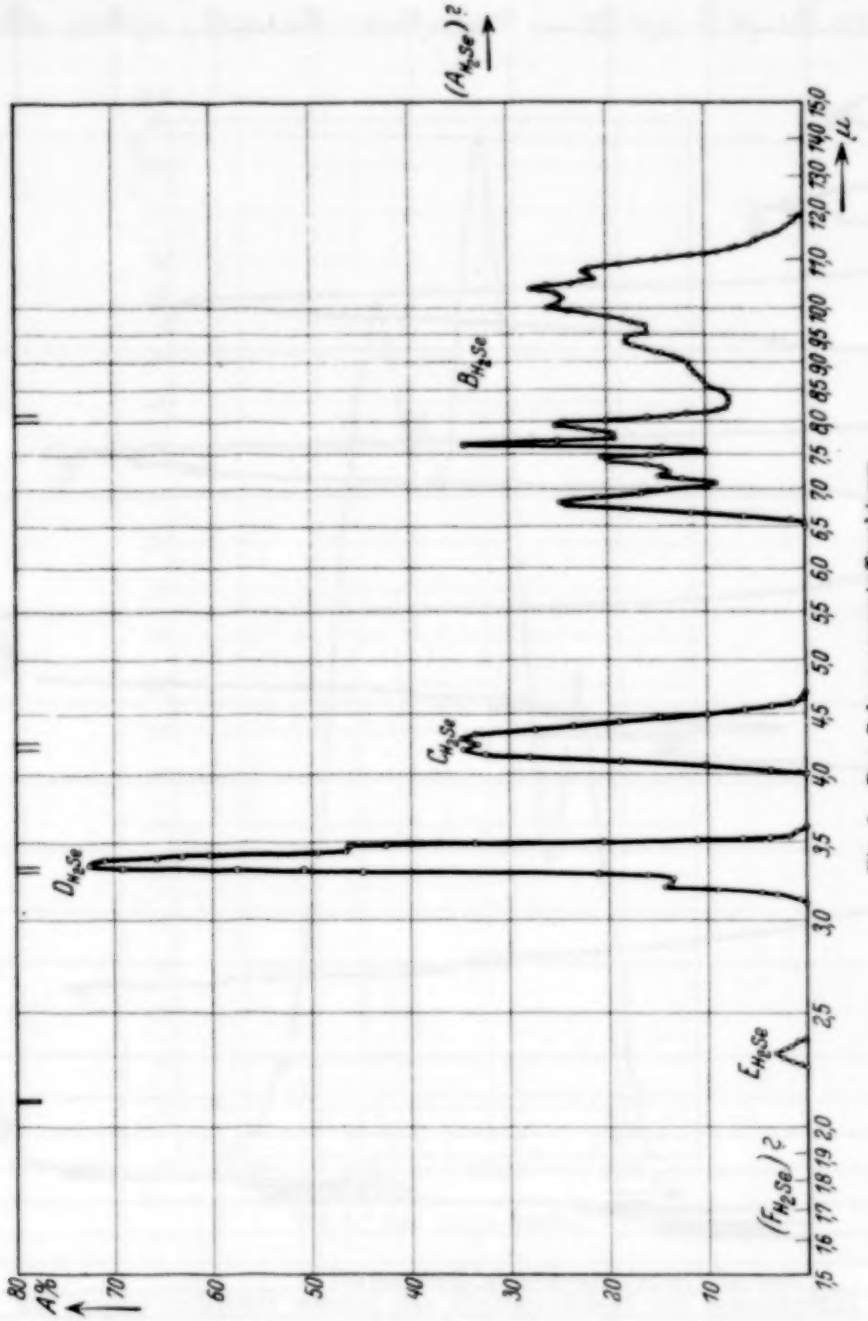


Fig. 3. Das Selenwasserstoffspektrum.

erkennbar sind. In diesen Einzeldarstellungen wurde auf die logarithmische Wellenlängenskale verzichtet und der Abszissenmaßstab in gewöhnlichen, passend gewählten Einheiten aufgetragen.

Fehlerquellen. Neben der Einklappmethode gibt es bekanntlich noch eine andere Versuchsanordnung, bei der das Rohr ständig im Strahlengang gelassen wird, indem man zunächst das betreffende Gebiet mit Gas-

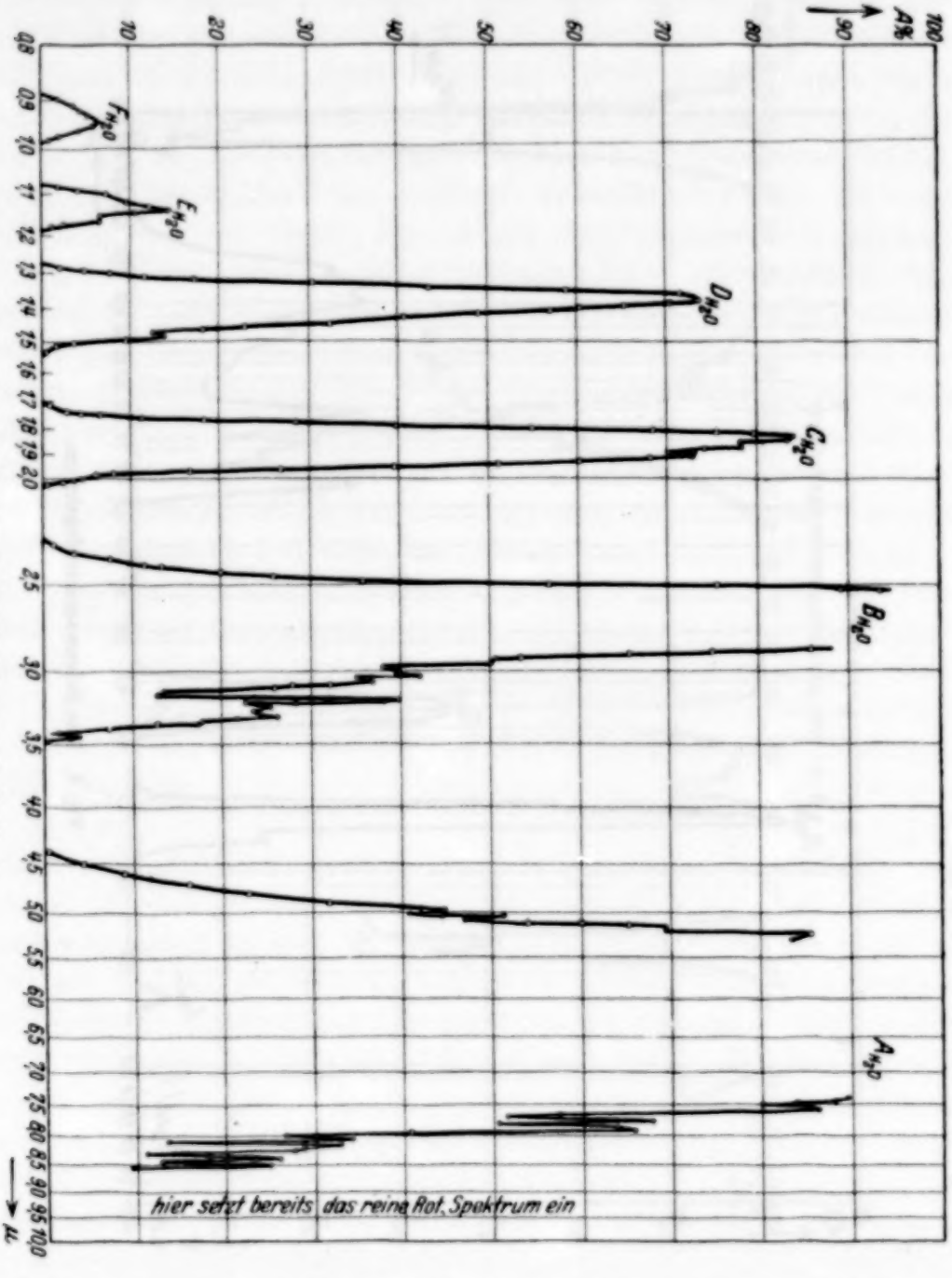


Fig. 4. Das Wasserdampfspektrum nach Hettner.

füllung durchmißt und danach erst die Reduktionskurve mit Luftfüllung aufnimmt. Dieser Methode gegenüber hat das Einklappverfahren den Vorteil, daß die Fehler, hervorgerufen durch die besonders im Sommer

recht beträchtlichen Schwankungen des Feuchtigkeitsgehalts der Zimmerluft, herausfallen, da bei der Einklappmethode die Gas- und Luftmessungen zeitlich kurz hintereinander ausgeführt werden. Trotzdem gehen auch hier noch einige Ungenauigkeiten in die Meßreihen ein: An einigen Stellen zeigte sich geringe „negative Absorption" (— 0,5%), z. B. bei 17,5 und

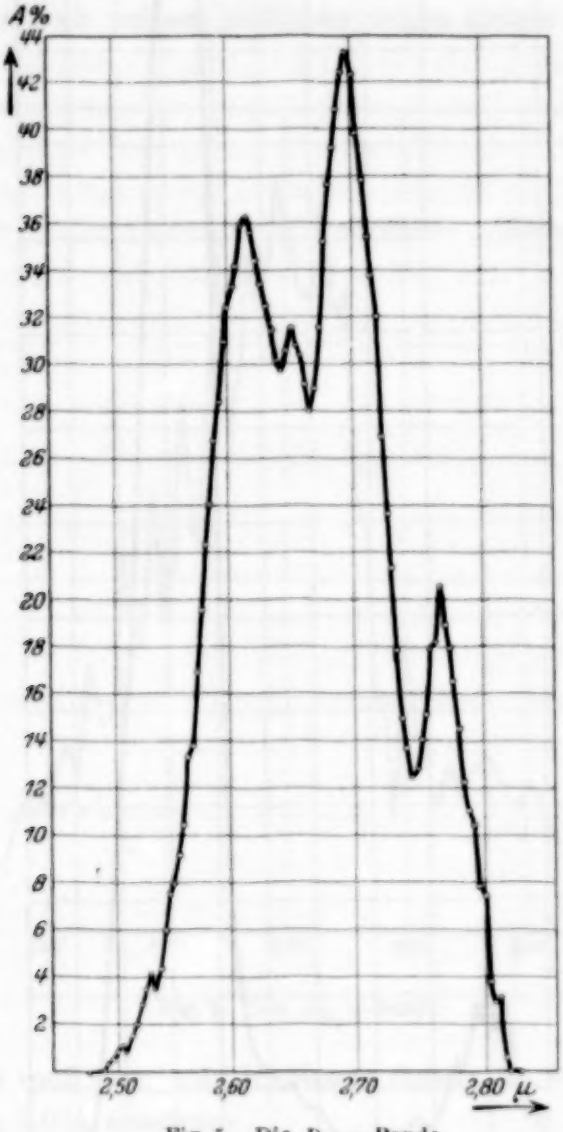


Fig. 5. Die D_{H_2S}-Bande.

18,2 μ. Es macht sich hier wieder der Wasserdampf der Zimmerluft störend bemerkbar. Die Intensität der einfallenden Strahlung wird an diesen Stellen durch den Wasserdampfgehalt der Zimmerluft stark geschwächt. Klappt man nun das Rohr ein, so können sich gerade 30 cm der Wasserdampfschicht (d. i. die Rohrlänge) in Absorption nicht mehr auswirken,

da das Rohr ja getrocknetes Gas bzw. getrocknete Luft enthält. Man könnte allerdings diese Fehler vermeiden, wenn man mit zwei Rohren

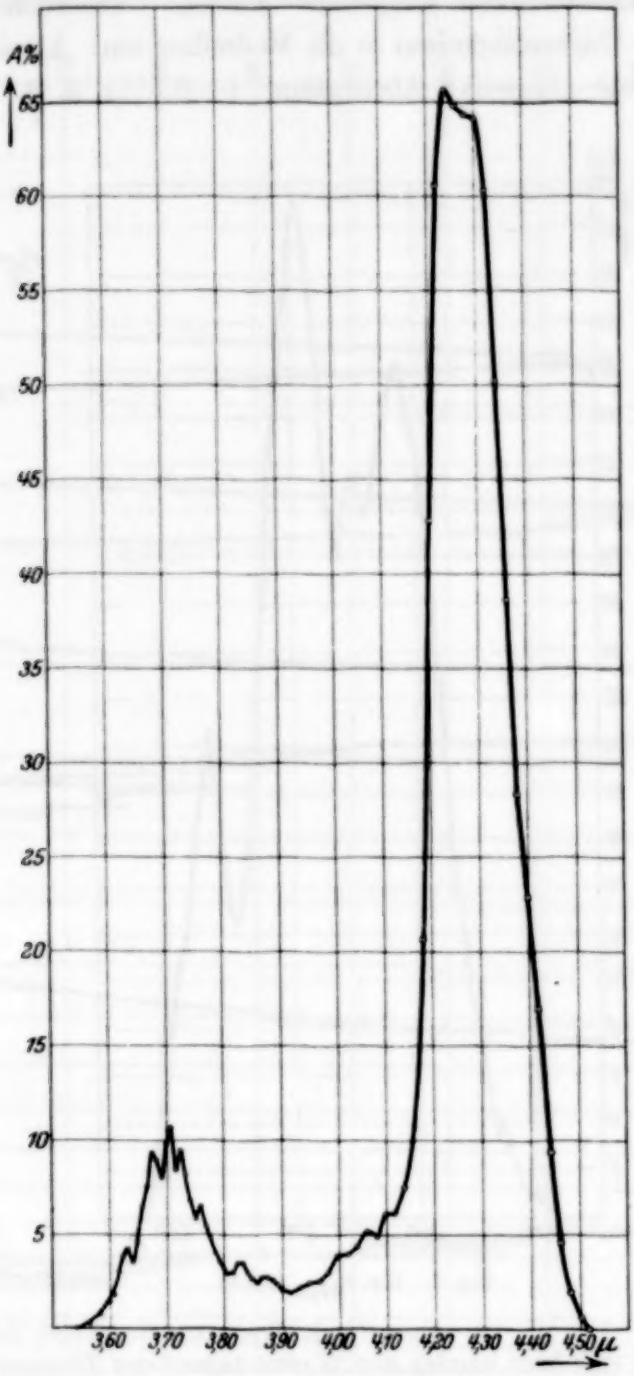


Fig. 6. Die C_{H_2S}-Bande.

arbeiten würde, das eine gas-, das andere luftgefüllt. Von einer solchen Methode wurde jedoch abgesehen, weil die Fehler, die dadurch eingehen, sehr klein sind; sie liegen innerhalb der Fehlergrenze des Meßinstruments,

die für die Einzelmessung mit $\pm$ 1,5% anzugeben wäre. Diese Genauigkeit ließ sich jedoch im ganz kurzwelligen Ultrarot — von 0,8 bis 1,2 μ — nicht erreichen, da sich hier wegen der starken Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Temperatur die geringen Schwankungen der Stromstärke des Nernstbrenners in der Energiekurve schon recht unangenehm bemerkbar machen. Günstig ist, daß dieses Gebiet an Energie sehr reich ist, so daß nicht noch weitere Meßfehler wegen kleiner Ausschläge hinzu-

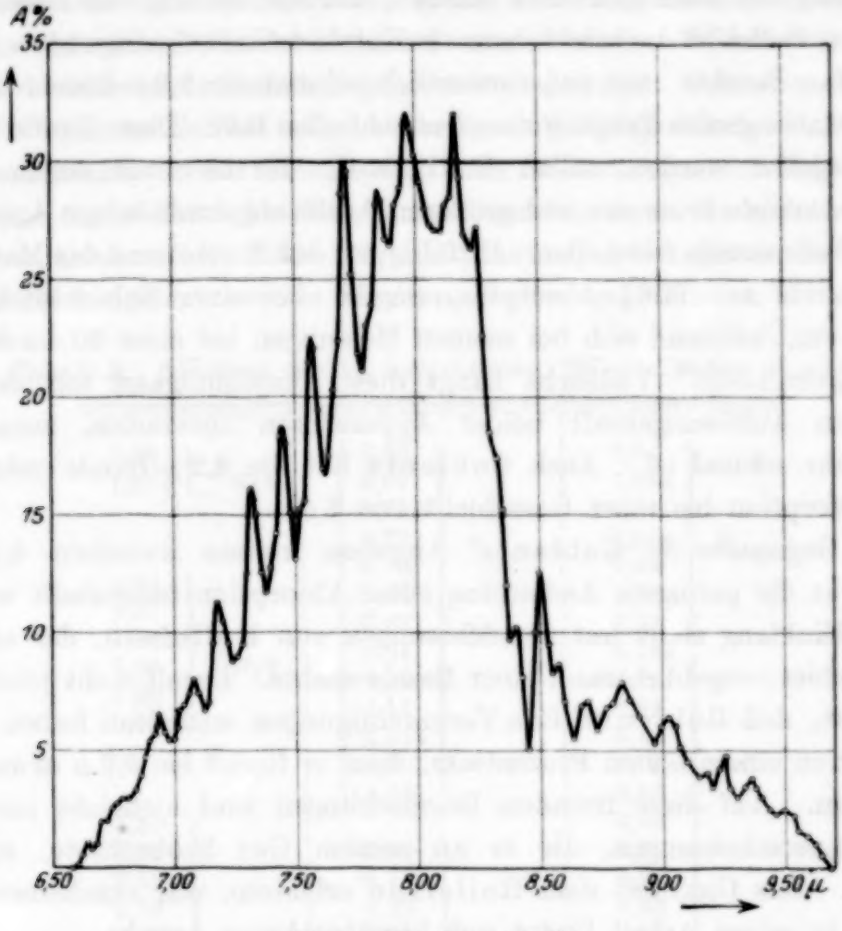


Fig. 7. Die B_{H_2S}-Bande.

kommen. Doch muß man wohl in diesem Gebiet die Fehler einer Einzelmessung mit $\pm$ 2,0% ansetzen.

Das *Schwefelwasserstoffspektrum* weist eine Reihe von getrennt liegenden Absorptionsbanden auf, deren Intensität nach langen Wellen stark zunimmt. Die erste Andeutung einer noch schwachen Absorption — Maximum 2,5% — liegt bei 1,55 μ, die nächste — Maximum 8% — bei 1,92 μ. Beide Absorptionsstellen waren bisher unbekannt. Wegen ihrer selbst bei der hier benutzten Schichtdicke geringen Intensität konnte Coblentz diese

Banden nicht finden. Eine schon wesentlich stärkere Absorption setzt dann bei 2,5 μ ein; die Auflösung dieser Bande in Nullzweig, positiven und negativen Zweig ist gelungen. In den Nebenzweigen, die nach der Theorie in zahlreiche Einzellinien zerfallen, zeigen sich auch viele Andeutungen von kleinen Erhebungen (vgl. Fig. 5, die 2,7 μ-Bande). Coblentz findet bei 2,6 μ etwa 7% Absorption. Bei 3,5 μ setzt dann wieder ein Absorptionsstreifen ein, der sich bis 4,5 μ erstreckt. Vermutlich handelt es sich hier um zwei getrennte Banden, die nur zufällig zusammenfallen, von denen vielleicht die schwächere als Kombinationsschwingung zu deuten wäre. Man beachte, wie außerordentlich schmal die 4,2 μ-Bande ist, was auf ein relativ großes Trägheitsmoment schließen läßt. Diese Bande konnte nicht aufgelöst werden; selbst Rollefson, der hier mit einem Gitter arbeitete, konnte trotz der viel größeren Auflösungskraft seiner Apparatur keine Nebenmaxima feststellen. Auffällig ist, daß Rollefson das Maximum dieser Bande mit 90% Absorption angibt bei einer Schichtdicke von 6″ ~ 15 cm, während sich bei meinen Messungen bei einer 30 cm-Schicht nur 70% ergaben. Vielleicht hängt diese Unstimmigkeit mit der verschiedenen Auflösungskraft beider Apparaturen zusammen, zumal die Bande sehr schmal ist. Auch Coblentz hat die 4,2 μ-Bande gefunden: 20% Absorption bei einer Gasschicht von 6 cm.

Im Gegensatz zu Coblentz' Angaben konnte zwischen 4,5 und 6,5 μ nicht die geringste Andeutung einer Absorption festgestellt werden, was im Einklang steht mit den Messungen von Rollefson, der auch in jenem Gebiet vergeblich nach einer Bande suchte. Damit steht jetzt ganz sicher fest, daß Coblentz' Gas Verunreinigungen enthalten haben muß, und zwar zu einem hohen Prozentsatz, denn er findet bei 5,6 μ etwa 15% Absorption. Auf diese fremden Beimischungen sind vielleicht auch die Zersetzungserscheinungen, die er an seinem Gas beobachtete, zurückzuführen. Das Gas, mit dem Rollefson arbeitete, war anscheinend beständig; in seiner Arbeit findet sich hierüber keine Angabe.

Der nächste Absorptionsstreifen von 6,5 bis 10,0 μ ist zwar weniger intensiv, jedoch sehr breit. Die Bande ist in zahlreiche Einzellinien aufgelöst, ihre Mitte scheint bei 8,1 μ zu liegen. Dieser Bande überlagert sich vermutlich eine zweite mit dem Maximum bei 8,5 μ, möglicherweise eine Oberschwingung der 15 μ-Bande, wenn auch die Frequenzen stark verstimmt sind. Auch Coblentz fand diese 8 μ-Bande, jedoch ist sie von ihm nur in drei Maxima aufgelöst worden. Rollefson beobachtete über 30 Linien, also noch mehr, als ich mit meiner nicht so gut auflösenden Prismenapparatur finden konnte; doch stimmt die Lage seiner intensivsten

Linien ganz gut mit meinen Beobachtungen überein. Zwischen 10 und 11 μ findet Coblentz entgegen meinen Ergebnissen ungefähr 10% Absorption, die auch auf Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte.

Jenseits 12 μ wurde der Schwefelwasserstoff bisher noch nicht untersucht. Es zeigte sich, daß bei 13 μ noch eine recht intensive Bande einsetzt, die bei 14,6 μ ihr Maximum — 60% — erreicht. So sind denn auch alle Banden, die man in Analogie zu dem H_2O-Spektrum vermutete, gefunden, und es scheint damit das ganze Rotationsschwingungsspektrum des Schwefelwasserstoffs erforscht zu sein. In der Tabelle 2 sind die Maxima des Schwefelwasserstoffspektrums eingetragen, besonders intensive durch ein * gekennzeichnet und zu einer Bande gehörige durch eine Klammer zusammengefaßt. In der Tabelle sind auch Andeutungen von Erhebungen, also keine eigentlichen Maxima, aufgenommen, wenn sie sich in beiden Meßreihen an derselben Stelle zeigten. Maxima, die in diesem Sinne nicht einwandfrei festgelegt werden konnten, sind eingeklammert.

Tabelle 2. Maxima des H_2S-Spektrums (Wellenlängen in μ).

1,52	F_{H_2S}	3,63		7,67	
1,57*		3,67		7,71*	
		3,71*		7,81	
		3,72		7,85*	B_{H_2S}
		3,76		7,94	
1,84		3,83		7,97*	
1,87		3,87	C_{H_2S}	8,12	
1,92*	E_{H_2S}	4,01		8,16*	
1,96		4,06		8,26	
1,98		4,11		8,32	
2,01		4,24*		8,40	
		4,30		8,50	
		(4,39)		8,58	
2,50				8,68	
2,53		6,64		8,78	
2,55		6,71		8,83	
2,56		6,78		9,03	
(2,60)		(6,91)		9,18	
2,61*		6,94		9,25	
2,65		7,04*		9,36	
(2,68)	D_{H_2S}	7,08		9,50	
2,70*		7,18*			
(2,72)		7,28			
2,76		7,32*		14,6*	
2,77*		7,42		15,0*	
2,79		7,45*		16,0*	A_{H_2S}
2,80		7,54		(16,3)	
2,81		7,57*		16,5	

Das *Selenwasserstoffspektrum* hat einen ähnlichen Charakter wie das des Schwefelwasserstoffs. Auch hier eine Reihe getrennt liegender Ab-

sorptionsstreifen: Die erste Andeutung einer Absorption bei 2,3 μ hart an der Fehlergrenze. Dann bei 3,1 μ das Einsetzen einer schmalen intensiven Bande mit einem Maximum von 70% bei 3,35 μ. In kurzem Abstand folgt eine breitere, schwächere Bande, wohl eine Bande ohne Nullzweig mit Maximis bei 4,20 und 4,29 μ. Wie beim Schwefelwasserstoffspektrum setzt auch hier bei 6,5 μ eine neue Bande ein, die sich bis 12 μ erstreckt und eine sehr komplizierte Feinstruktur aufweist. Wahrscheinlich handelt es sich um zwei Banden, die wieder nur zufällig zusammenfallen. Jenseits 12 μ bis 18 μ zeigte sich keine weitere Andeutung einer Absorption. Das Selenwasserstoffspektrum ist bisher noch nicht untersucht worden. Die Banden des Selenwasserstoffs konnten bei weitem nicht so gut in Einzellinien aufgelöst werden wie die des H_2S, wie es auch wegen des größeren Trägheitsmoments der H_2S-Molekel nicht anders zu erwarten war. Die Maxima sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Maxima des H_2Se*-Spektrums (Wellenlängen in* μ*).*

2,30	E_{H_2Se}	6,82*		(9,15)
3,20		7,20		9,38
3,30	D_{H_2Se}	7,43*		10,02
3,35*		7,65*		(10,28)
3,45		7,95*		10,40*
		(8,48)		10,78
4,20	C_{H_2Se}	8,60	B_{H_2Se}	
4,29		8,85		

Zuordnung der Rotationsschwingungsbanden der einzelnen Spektren. Um die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Spektren leichter diskutieren zu können, empfiehlt es sich, die einzelnen Banden abkürzend zu bezeichnen, wie es in Fig. 2 bis 6 geschehen ist. Dadurch ist die wahrscheinlichste Zuordnung bereits festgelegt. Die Spektren sind entsprechend der Schwere der Gase in ihrer Gesamtheit nach langen Wellen verschoben. Deswegen konnte auch die A_{H_2Se}-Bande, die vermutlich noch jenseits 18 μ liegt, mit der Prismenapparatur nicht mehr erfaßt werden. Auffallend ist weiter die Ähnlichkeit der *B*-Banden. Alle sind komplexer Natur: Auf der langwelligen Seite überlagert sich eine Bande geringerer Intensität, vermutlich die erste Oberschwingung der *A*-Banden. Auch die *C*-Banden sind sehr ähnlich, wenn man bedenkt, daß man von der auf der kurzwelligen Seite überlagerten Bande beim H_2S absehen muß. Auch die *D*-Banden weisen charakteristische Ähnlichkeiten auf. Die Auflösung in ihre drei Zweige ist am besten bei der D_{H_2S}-Bande gelungen wegen der bei 3 μ schon günstigen Dispersion des Quarzes. Vielleicht sind auch die

Nebenmaxima in der D_{H_2Se}-Bande als Maxima der Nebenzweige zu deuten, die vermutlich nur nicht so gut herausgekommen sind, weil die Bande sehr schmal und intensiv ist. Daß die Auflösung der D_{H_2O}-Bande in ihre Zweige nicht gelang, liegt sicher an der bei 1,4 μ noch geringen Dispersion des Quarzes. An den *E*-Banden wird sehr schön die Verschiebung der Spektren nach langen Wellen deutlich, ebenso die abnehmende Intensität der Spektren in der Reihenfolge H_2O, H_2S, H_2Se, wobei man allerdings beachten muß, daß das H_2O-Spektrum mit 100 cm Schicht aufgenommen wurde. Was für die *E*-Banden gilt, trifft auch für die *F*-Banden zu. F_{H_2Se} wurde vermutlich wegen ihrer geringen Intensität nicht gefunden.

Frequenzbeziehungen. Gewisse Schwierigkeiten macht es, diese einzelnen Spektren der dreiatomigen Gase vom Typus H_2X in ihren Schwingungsfrequenzbeziehungen zu verstehen. Nach der klassischen Theorie können höchstens $3n - 6$ Grundbanden auftreten, wenn n die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet*. Bei dreiatomigen Gasen sind also maximal drei Grundfrequenzen möglich, womit nicht gesagt ist, daß diese drei Eigenschwingungen sich auch tatsächlich in Absorption bemerkbar machen, denn sie brauchen ja nicht alle aktiv zu sein. Es kann aber auch der Fall eintreten, daß zwei der Grundfrequenzen sehr nahe zusammenfallen, wodurch das Fehlen einer Grundschwingung vorgetäuscht werden kann. Dieser Fall wäre z. B. nach der Theorie von Hund beim Wasserdampf denkbar, wo tatsächlich mit nur zwei Eigenfrequenzen die Deutung des gesamten Spektrums gelingt*.

Es ist offenbar naheliegend, in Analogie zum Wasserdampf die beiden langwelligsten Banden bei 14,6 und 8,1 μ als Grundfrequenzen zu deuten, doch gelingt es so nicht, die 4,26 μ-Bande einzuordnen. Vielmehr muß man die 4 μ-Bande noch als dritte Eigenfrequenz hinzunehmen, was auch hinsichtlich ihrer starken Intensität gerechtfertigt erscheint. Alle weiteren Absorptionsstreifen müssen dann aber als Ober- oder Kombinationsschwingungen gedeutet werden, denn es ist ja bekannt**, daß beim Vorhandensein mehrerer Grundfrequenzen $\nu_1; \nu_2; \ldots \nu_a; \ldots$ nicht nur Oberschwingungen der Form

$$\nu = p \cdot \nu_a, \quad p = 1; 2; \ldots$$

auftreten können, sondern auch Kombinationsschwingungen der Gestalt

$$\nu = \sum_a p_a \cdot \nu_a, \qquad p_a = 1; 2; 3; \cdots$$

---

* G. Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 345, 1920.

** G. Hettner, ebenda **31**, 273, 1925.

möglich sind. Danach wäre für das Schwefelwasserstoffspektrum die in Tabelle 4 angegebene Deutung möglich.

Tabelle 4. Frequenzschema (H_2S).

Komb.	$\lambda_{ber.}$	$\lambda_{beob.}$	Bemerk.	Komb.	$\lambda_{ber.}$	$\lambda_{beob.}$	Bemerk.
ν_1	Grund-	14,6	*A*-Bande	$\nu_2 + \nu_3$	2,79	2,70	*D*-Bande
ν_2	frequen-	8,1	*B*-Bande	$\nu_1 + 2\,\nu_2$	3,18	—	
ν_3	zen	4,27	*C*-Bande	$\nu_1 + 2\,\nu_3$	1,86	1,92	*E*-Bande
$2\,\nu_1$	7,3	verdeckt durch *B*		$\nu_2 + 2\,\nu_1$	3,85	3,71	
				$\nu_2 + 2\,\nu_3$	1,69	1,57	*F*-Bande
$2\,\nu_2$	4,05	verdeckt durch *C*		$\nu_3 + 2\,\nu_1$	2,69	verdeckt durch *D*	
$2\,\nu_3$	2,13	—		$\nu_3 + 2\,\nu_2$	2,08	—	
$\nu_1 + \nu_2$	5,22	—		$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2,35	—	
$\nu_1 + \nu_3$	3,30	—					

Diese Deutung gewinnt hinsichtlich der Intensität der Banden an Wahrscheinlichkeit: Die Kombinationsschwingungen, an denen die beiden intensiven Grundbanden (4,2 und 14,6 μ) beteiligt sind, sind fast alle vorhanden. Die weiteren möglichen Kombinationsschwingungen, in die die nicht so intensive 8 μ-Bande eingeht, sind wohl nur bei der hier benutzten Schichtdicke nicht zum Vorschein gekommen.

Recht unsicher wäre eine Einordnung der Banden des Selenwasserstoffs in ein entsprechendes Frequenzschema. Hier liegt, wie wir sahen, die Vermutung nahe, daß jenseits 18 μ noch eine Rotationsschwingungsbande vorhanden ist. Wollte man also eine Frequenztabelle aufstellen, so müßte man mit einer hypothetischen Grundfrequenz rechnen, was recht unsicher und willkürlich wäre. Hinzu kommt, daß man nicht recht weiß, welche Frequenz man in der B_{H_2Se}-Bande als Grundfrequenz ansetzen soll, da die Bande noch recht wenig zu übersehen ist.

Doch könnte man hier vielleicht noch auf folgendes hinweisen: Es ist auffällig, daß das Maximum der C_{H_2Se}-Bande (4,24 μ) ungefähr $= \frac{1}{2} \cdot 8{,}4\ \mu$ ist, d. h. also die *C*-Bande wäre Oktave der *B*-Bande. Weiterhin ist vielleicht die Beziehung $10{,}05\ \mu = 3 \cdot 3{,}35\ \mu$ zu beachten. Dennoch ergeben all diese Hinweise kein klares Bild und reichen zur Aufstellung eines Frequenzschemas nicht aus.

Über die Feinstruktur in den Banden. Da augenblicklich eine umfassende Deutung der Feinstruktur der Banden nicht möglich ist, wird man sich vorläufig damit begnügen müssen, das Interessante an den Einzelbanden zu besprechen und auf einige Gesetzmäßigkeiten hinzuweisen.

Im Schwefelwasserstoffspektrum ist vor allem die 2,7 μ-Bande zu erwähnen, da man diese wegen ihrer Auflösung in ihre drei Zweige zur

Berechnung eines Mittelwertes der Trägheitsmomente der H_2S-Molekel heranziehen kann. Nach der Theorie berechnet sich das mittlere Trägheitsmoment nach der Formel

$$J = \frac{2 \cdot k \cdot T}{(2 \cdot \pi \cdot \nu_{max})^2},$$

wenn man alle drei Trägheitsmomente einander gleich voraussetzt und die Frequenz des Maximums mit der wahrscheinlichsten Rotationsfrequenz identifiziert.

Legt man der Berechnung des Trägheitsmoments Schwingungsbanden zugrunde, so wird offenbar

$$\nu_{max} = \tfrac{1}{2}(\nu_1 - \nu_2),$$

wobei ν_1 und ν_2 die Frequenzen der Maxima des positiven und negativen Zweiges einer Bande bedeuten. Aus der Schwingungsbande bei 2,7 μ ergibt sich

$$\lambda_1 = 2{,}615\,\mu, \qquad \lambda_2 = 2{,}767\,\mu,$$

d. h.

$$\nu_1 = 1{,}148 \cdot 10^{14}, \qquad \nu_2 = 1{,}083 \cdot 10^{14},$$

mithin für

$$\nu_{max} = \tfrac{1}{2}(0{,}065) \cdot 10^{14} \sim 0{,}032 \cdot 10^{14}.$$

Unter Benutzung dieses Wertes für ν_{max} ergibt sich bei Zimmertemperatur nach obiger Formel für das Trägheitsmoment der Wert

$$J = 2{,}0 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}.$$

Bei diesem angegebenen Wert des Trägheitsmoments kann es sich natürlich nur um eine Art Mittelwert handeln.

Neben diesen Überlegungen kann man noch das reine Rotationsspektrum für die Berechnung des Trägheitsmoments heranziehen. Unter den Gasen, die Rubens und v. Wartenberg* mit Hilfe der Reststrahlen- und Quarzlinsenmethode untersuchten, befindet sich auch der Schwefelwasserstoff. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben. Die Zahlen bedeuten das beobachtete Absorptionsvermögen in Prozenten der einfallenden Strahlung. Die Schichtdicke betrug ungefähr 20 cm.

Tabelle 5.

Substanz	Temperatur	Druck mm	Reststrahlen von Fluorit $\lambda = 23\,\mu$	Reststrahlen von Steinsalz $\lambda = 52\,\mu$	Langwellige Strahlung des Auerbrenners $\lambda = 110\,\mu$	Langwellige Strahlung der Quecksilberlampe unfiltriert	Langwellige Strahlung der Quecksilberlampe filtriert: $314\,\mu$
H_2S	26°	760	0,4	88,4	94,6	89,7	78,6

* H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 20, 1911.

Das Gas zeigt im langwelligen Gebiet, besonders um 100 μ herum, starke Absorption. Hierbei scheint es sich um das reine Rotationsspektrum des Schwefelwasserstoffs zu handeln. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwischen 18 und 23 μ noch eine weitere Rotationsschwingungsbande liegt, ist sehr gering, so daß auch hierin eine Bestätigung dafür angesehen werden kann, daß nach Auffinden der 14,6 μ-Bande das gesamte Rotationsschwingungsspektrum des Schwefelwasserstoffs bekannt ist.

Setzt man für das Absorptionsmaximum des reinen Rotationsspektrums eine Wellenlänge von 90 μ an, was allerdings bei den wenigen Meßpunkten etwas willkürlich ist, so ergibt sich, wieder unter Zugrundelegung obiger Formel, für das Trägheitsmoment der Wert

$$J = 1{,}9 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}.$$

Es ist nun ganz interessant, hiermit einmal die Werte zu vergleichen, die die Theorie für die verschiedenen Hauptträgheitsmomente der H_2S-Molekel liefert. Zur Berechnung dieser Trägheitsmomente ist die Kenntnis der H_2S-Molekel Voraussetzung. Es findet sich in der Literatur ein Modell, das von F. Hund* konstruiert ist im Anschluß an eine Abhandlung über die H_2O-Molekel. Die Hundschen Berechnungen für das H_2O-Molekül haben sich an den Wasserdampfbanden, wenn auch nur qualitativ, bewährt. Eine genaue Übereinstimmung mit den Absolutwerten der beobachteten H_2O-Frequenzen ist auch kaum zu erwarten, da die Genauigkeit der theoretischen Berechnung wohl nicht ausreicht.

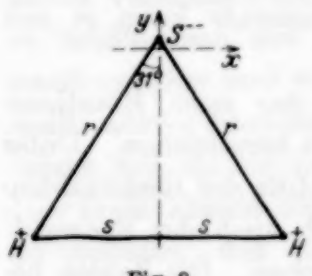


Fig. 8.
H_2S-Modell nach Hund.

In der Arbeit von Hund wird nach theoretischen Untersuchungen über die stabile Gleichgewichtslage eines Systems von Punkten, zwischen denen elektrische Kräfte wirken, als Gestalt der H_2S-Molekel ein gleichschenkliges Dreieck angegeben (Fig. 8). Bezeichnet man den Abstand zwischen einem H-Atom und dem S-Atom, also die Schenkel des Dreiecks mit r und den Winkel an der Spitze mit γ, so ist nach Hund

$$r = 1{,}25 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm} \quad \text{und} \quad \gamma = 62^0.$$

Danach ist also die H_2S-Molekel fast ein gleichseitiges Dreieck.

Für den Abstand der H-Atome findet man $2s = 1{,}29 \cdot 10^{-8}$ cm.

---

* F. Hund, l. c.

Nennt man die Hauptträgheitsmomente für die einzelnen Achsen J_x, J_y, J_z, so berechnet man leicht:

$$J_x = 3{,}5 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2},$$
$$J_y = 1{,}3 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2},$$
$$J_z = 4{,}8 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}.$$

Versteht man unter dem Mittelwert dieser Trägheitsmomente den Ausdruck $J = \sqrt[3]{J_x \cdot J_y \cdot J_z}$, so wird

$$J = 2{,}8 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}.$$

Diese drei Hauptträgheitsmomente können sehr wohl zu unserem aus dem H_2S-Spektrum berechneten Mittelwert führen; das Ergebnis ist also in Übereinstimmung mit der Hundschen Theorie.

Sehr interessant ist im H_2S-Spektrum noch die 8,1 μ-Bande (vgl. Fig. 7). Bei Betrachtung der Bande erkennt man schon ohne weiteres gewisse Gesetzmäßigkeiten in der Feinstruktur: Eine Reihe sehr intensiver Linien, denen Andeutungen von Maxima zwischengelagert sind. Eine Messung des Linienabstandes ergibt, daß die Wellenlängendifferenz zwischen je einer intensiven Linie und der nach langen Wellen hin nächstgelegenen schwachen Linie konstant ist und ungefähr 0,10 μ beträgt. Dies ließ zunächst die Vermutung aufkommen, daß das Auftreten dieser Nebenlinien auf das Vorhandensein eines Schwefelisotops zurückzuführen sei, zumal im periodischen System das Atomgewicht von S nicht ganzzahlig, sondern mit 32,07 angegeben wird. Danach könnte also nur ein Schwefelisotop größerer Masse vorhanden sein. Unter der Annahme der Existenz von S_{34} lehrt aber die Rechnung, daß der Linienabstand nur 0,01 μ betragen dürfte, also $^1/_{10}$ des beobachteten Linienabstandes. Der Nachweis eines möglicherweise existierenden Schwefelisotops hätte eben so gar nicht geführt werden können, weil dazu die Auflösungskraft der Prismenapparatur nicht ausreicht.

Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß diese Erscheinung des Intensitätswechsels, die wohl zuerst am Viellinienspektrum des Wasserstoffs und an anderen Bandenspektren beobachtet wurde*, dem Kernspin zuzuschreiben ist. Es müßten also hier, wie beim Wasserstoff, zwei Arten von H_2S-Molekülen vorhanden sein mit parallelem bzw. entgegengesetztem Spin der Wasserstoffkerne. In diesem Falle müßten die schwachen Linien in der Mitte zwischen den starken liegen, was mit der Beobachtung durchaus verträglich wäre.

* W. H. Bennett u. C. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1927.

Bezüglich der Absorptionsstellen bei 1,9 und 3,7 μ im H_2S-Spektrum sei noch auf eine auffallende Übereinstimmung mit dem Spektrum der S—H-Bindung hingewiesen, das von Ellis* beobachtet wurde. Ellis findet Banden bei 1,99 und bei 3,80 bis 3,90 μ. Trotzdem erscheint dieser Zusammenhang zufällig, weil beim H_2S-Molekül eine Schwingung, an der ein H-Atom unbeteiligt ist, nicht auftreten kann.

Es sei noch erlaubt, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft an dieser Stelle zu danken für die Zuschüsse, die bei der Beschaffung der Chemikalien gütigst gewährt wurden.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin ausgeführt auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. G. Hettner.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Hettner, sage ich meinen aufrichtigen Dank für die wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Herrn Geh.-Rat Prof. W. Nernst bin ich für die Bereitstellung der Institutsmittel zu Dank verpflichtet.

Berlin, im Juli 1930.

---

* I. W. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2113, 1928; vgl. auch Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, Berlin, Springer, 1930.

Gitterenergien vom thermodynamischen Standpunkt aus.

Von **J. H. Hildebrand** aus Berkeley, Kalifornien, zurzeit in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1930.)

Es wird die elektrostatische Gleichung für Gitterenergie besprochen und auf einige Beschränkungen hingedeutet. Wenn das Repulsionsglied vermittelst Kompressibilitäten bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen wird, erhält man wegen der Vernachlässigung des thermischen Druckes zu kleine Abstoßungsexponenten. Bei Anwendung einer thermodynamischen Zustandsgleichung kann man aus elastischen Eigenschaften bei gewöhnlicher Temperatur die Energie berechnen und die unsichere Extrapolation auf 0° K umgehen. Die so erhaltenen Abstoßungsexponenten für sechs Alkalihaloide liegen zwischen 11 und 12. Der Exponent für NaCl zeigt sich über den zugänglichen Volumenbereich als praktisch konstant. Die neu berechnete Gitterenergie des KJ stimmt innerhalb 1,5% mit der von Mayer auf ganz anderem Wege ermittelten Energie überein. Für eine Verfeinerung der Theorie ist auf die Wichtigkeit direkter Bestimmung des Koeffizienten $(\partial p/\partial T)_v$ über einen weiten Bereich hingedeutet.

In der bekannten elektrostatischen Theorie des Kristallgitters ist die potentielle Energie der Ionen durch eine dem Coulombschen Gesetz entsprechende anziehende Kraft und eine abstoßende Kraft, die sich mit irgendwelcher höheren Potenz n des Ionenabstandes r ändert, gegeben. Die molare Energie eines dem Natriumchloridtypus angehörigen Kristalls ergibt sich dann als

$$\Phi = \frac{-1{,}7476\, e^2 N}{r} - \frac{B}{r^n}, \tag{1}$$

wo e die Elektronenladung ist, $4{,}770 \cdot 10^{-10}$, N die Avogadrosche Zahl $6{,}064 \cdot 10^{23}$, der Faktor 1,7476 die Madelungsche Konstante und B die unbekannte Abstoßungskonstante. Wir werden hier r durch das Molekularvolumen v ersetzen vermittelst der Beziehung $2 N r^3 = v$ und die obigen Werte einsetzen, woraus

$$\Phi = \frac{-2572 \cdot 10^{10}}{v^{1/3}} - \frac{B'}{v^{n/3}} \tag{2}$$

folgt; B' ist eine neue Konstante.

Die Theorie verlangt noch weitere Abstoßungsglieder, aber der Zweck dieser Untersuchung wird durch die Beibehaltung eines einzigen Gliedes erfüllt, besonders weil alle Formulierung der Abstoßung empirisch ist und die Vermehrung empirischer Konstanten nur den Zweck hat, die experimentellen Tatsachen besser wiederzugeben.

Die Konstanten B' und n wurden von Born und Landé* bestimmt vermittelst der Annahme, daß die Gesamtenergie des Gitters potentiell und eine reine Volumenfunktion ist, woraus $d\Phi/dv = -p$ und $d^2\Phi/dv^2 = -dp/dv = -1/v\beta$, wo β die Kompressibilität ist. Wir kennen ferner den Wert des Volumens v_0, wenn $p = 0 = d\Phi/dv$. Man bekommt dadurch

$$B' = 25{,}72 \cdot 10^{12}\, v_0^{4/3}/n, \tag{3}$$

$$n = 1 + 35{,}0 \cdot 10^{14}\, v_0^{4/3}/\beta. \tag{4}$$

Die so berechneten Energiewerte können nicht sehr ungenau sein, doch scheint eine Verfeinerung der Theorie wertvoll zu sein, um unsere Kenntnis über intermolekulare Kräfte zu erweitern und um auch die elastischen Eigenschaften der Kristalle genauer formulieren zu können, besonders aber, um die Elektronenaffinitäten der negativen Atome mit Hilfe der Gitterenergien berechnen zu können, was auf andere Weise bisher nur für das Jod vor kurzer Zeit von J. E. Mayer** durchgeführt worden ist.

Wir bemerken erstens, daß, was aus den experimentellen Angaben berechnet wird, nicht potentielle, sondern Gesamtenergie E ist, deren Veränderung mit dem Volumen sich durch die exakte thermodynamische Gleichung

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \tag{5}$$

ergibt. Nur bei 0° K oder sonst bei höherem Druck darf man $(\partial E/\partial v)_T = 0$ setzen. Das hat Slater*** berücksichtigt, indem er die auf 0° K extrapolierten Kompressibilitäten in Gleichung (4) einführte. Seine Angaben wurden bei 30 und 75° C ermittelt, und er selbst gibt die Unsicherheit in dem Temperaturkoeffizienten der Kompressibilität mit 20% an. Die Extrapolation auf 0° K läßt sich daher nicht sehr genau ausführen. Es ist aber möglich, wie der Verfasser gezeigt hat****, mit Hilfe obiger Gleichung Werte von $(\partial E/\partial v)_T$ aus Angaben bei gewöhnlicher Temperatur zu berechnen. Direkte Bestimmungen des Koeffizienten $(\partial p/\partial T)_v$ sind leider nicht vorhanden, er kann aber aus der thermischen Ausdehnung und der

---

* M. Born u. A. Landé, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1918, S. 1048; Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 210, 1918; M. Born, ebenda **21**, 13, 533, 1919; Probleme der Atomdynamik, Berlin, Julius Springer, 1926; Atomtheorie des festen Zustandes, Berlin und Leipzig, Teubner, 1923; vgl. auch E. Grüneisen, Handbuch der Physik, Berlin, Springer, X, Kap. 1.

** J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **61**, 798, 1930.

*** J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.

**** J. H. Hildebrand, Phys. Rev. **34**, 984, 1929.

Kompressibilität berechnet werden, da $(\partial p/\partial T)_v = -(\partial v/dT)_p/(dv/\partial p)_T$. Werte von $(\partial E/\partial v)_T$ lassen sich so über einen gewissen Bereich ermitteln, auch ist $(\partial E/\partial v)_T = 0$ bei $p = 0$ und $T = 0$, wo $v = v_{00}$, dessen Wert sehr genau bestimmt werden kann.

Wir wollen aber nicht weiter gehen, ohne zu fragen, wieweit eine reine Volumenfunktion wie Gleichung (2) die Energie über einen weiten Temperaturbereich wiedergeben kann. Aus der mathematischen Identität

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T \tag{6}$$

ersieht man, daß $\partial E/\partial v$ nur dann von der Temperatur bei konstantem Volumen unabhängig sein kann, d. h. eine reine Volumenfunktion ist, wenn die spezifische Wärme bei konstantem Volumen von dem Volumen unabhängig ist. Direkte Werte von C_v bei verschiedenen Volumina sind nicht bekannt und theoretische Betrachtungen darüber scheinen unsicher zu sein. Wir können jedoch eine ungefähre obere Grenze für $(\partial C_v/\partial v)_T$ folgenderweise schätzen. Ein Paar gasförmiger Ionen eines Alkalihalogenids würde wahrscheinlich dieselbe Wärmekapazität wie zwei Atome eines Edelgases haben, bis zu ganz niedrigen Temperaturen 6 cal pro Mol und Grad. Ein Mol eines festen Halogenids andererseits hat eine Wärmekapazität von etwa 12 cal pro Grad bei gewöhnlicher Temperatur, die bis auf Null in der Nähe von Null Grad herabsinkt. Die Bildung der festen Kristalle aus den Gasionen entspricht daher $\Delta C_v = -6$ cal pro Grad bei gewöhnlicher Temperatur, welche sich zu $+6$ cal bei sehr tiefer Temperatur ändert. Obwohl wir dem Volumenintervall, innerhalb welches dies ΔC_v stattfindet, keinen bestimmten Wert zuschreiben können, muß es doch wenigstens viele Kubikzentimeter betragen und daher muß $\Delta C_v/\Delta v$ im Verhältnis zu $\partial E/\partial v$ sehr klein sein, weil letztere von der Größenordnung 10^{10} Dyn/cm^2 oder 250 cal/cm^3 ist. Wenn wir nur den festen Zustand betrachten, dürfen wir annehmen, daß die Abweichung von einer reinen Volumenfunktion noch kleiner sei. Eine entscheidene Antwort auf diese Frage könnte auf Grund direkter Messungen von $(\partial p/\partial T)_v$ unter verschiedenen Bedingungen gewonnen werden. Es ist einer der Hauptzwecke dieser Veröffentlichung, auf den Wert direkter Messungen dieses Koeffizienten für die Frage intermolekularer Kräfte hinzuweisen. Bisher hat man sich leider auf Kompressibilitätsbestimmungen beschränkt, obwohl die direkte Messung von $(\partial p/\partial T)_v$ leichter auszuführen ist, weil man eine Druckänderung statt einer Volumenänderung mißt, und auch das

Verhältnis zwischen Druck und Temperatur fast linear ist; ferner ergibt sich daraus vermittelst der Gleichung (5) unmittelbar die theoretisch wichtige Potentialfunktion $(\partial E/\partial v)_T$.

Obwohl die Annahme, daß $(\partial E/\partial v)_T$ eine reine Volumenfunktion sei, wie oben erklärt, nicht ganz richtig ist, werden wir die nur sehr kleine Abweichung vernachlässigen und die Konstante B' der Gleichung (2) in der gewöhnlichen Weise bestimmen, mit der Beschränkung jedoch, daß $\partial E/\partial v = 0$ nur bei $T = 0$ und $p = 0$ gilt, wo auch $v = v_{00}$. Daraus ergibt sich eine Gleichung wie (3), nur mit v_{00} anstatt v_0, und diese in Gleichung (2) eingeführt liefert

$$E = \frac{-2572 \cdot 10^{10}}{v^{1/3}}\left[1 - \frac{1}{n}\left(\frac{v_{00}}{v}\right)^{\frac{n-1}{3}}\right] \text{erg}, \tag{7}$$

und

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = \frac{857 \cdot 10^{10}}{v^{4/3}}\left[1 - \left(\frac{v_{00}}{v}\right)^{\frac{n-1}{3}}\right] \text{dyn/cm}^2. \tag{8}$$

Tabelle 1. Abstoßungsexponent, nach verschiedenen Methoden berechnet.

	v_{00} cm³ bei 0° K	v cm³ bei 298° K	$\frac{\partial E}{\partial v} \cdot 10^{-9}$ Dyn/cm²	n berechnet nach		
				Gl. (8)	Gl. (4)	β bei 0° K
NaCl . .	26,407	27,038	8,19	11,3	7,8	9,4
NaBr . .	31,28	32,13	7,14	11,1	8,0	9,9
NaJ . . .	39,93	41,12	6,38	12,1	8,0	—
KCl . . .	36,66	37,42	5,66	12,1	8,8	9,9
KBr . . .	42,18	43,31	5,20	12,1	9,0	10,4
KJ . . .	51,72	53,27	4,51	12,3	9,2	10,9

Tabelle 1 zeigt die Werte von n, berechnet aus Gleichung (8) für die sechs Alkalihalogenide, wofür die nötigen Angaben vorhanden sind. Die Werte für v und $\partial E/\partial v$ sind aus Dichten und Kompressibilitäten nach den International Critical Tables berechnet worden. Die molaren Volumina bei 0° K wurden erhalten durch Extrapolation der Werte von Henglein* der bis zu 89° K herab gemessen hat. Diese Extrapolation kann mit nur wenig Unsicherheit vorgenommen werden vermittelst der von Grüneisen** entdeckten Beziehung zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme. Da beide bei sehr niedriger Temperatur sich der Null nähern, ist das Volumen bei 0° K von dem bei 89° K nur wenig verschieden. Henglein hat in dieser Weise Werte für NaCl, KCl und KBr,

* Fr. A. Henglein, ZS. f. phys. Chem. **115**, 91, 1925.
** E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **26**, 211, 1908.

deren spezifische Wärmen bei niedriger Temperatur bekannt sind, berechnet. Für die anderen habe ich proportionale Volumeninkremente zwischen 89° K und 0° K zugesetzt, ein weniger genaues Verfahren. Der Wert für NaCl ist weiter kontrolliert worden vermittelst des mit Interferometer von Latimer und Buffington* bis zu 80° K bestimmten Ausdehnungskoeffizienten. Der so erhaltene Wert ist 26,404 cm³, in guter Übereinstimmung mit dem Wert 26,41 cm³ von Henglein.

Die Werte von n in der vorletzten Spalte der Tabelle wurden aus Gleichung (4), wie früher von Born und Landé, unter Vernachlässigung des thermischen Druckes und mit den Werten von v und β bei 25° C berechnet. Man sieht, daß diese n-Werte kleiner sind als die aus Gleichung (8) berechneten, d. h. daß die Moleküle weicher erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind, weil nur ein Teil des äußeren Druckes die Ionen zusammendrückt; der andere Teil muß den thermischen Druck überwinden. Die n-Werte in der letzten Spalte sind aus v_{00} und den von Slater extrapolierten Kompressibilitäten bei 0° K berechnet. Wenn diese Extrapolation genau wäre und wenn die Gleichung (8) gültig ist, sollten die n-Werte in den Spalten 5 und 7 gleich sein, und man sieht, daß sie näher übereinstimmen, als die in den Spalten 5 und 6. Ferner bemerkt man in Spalte 4 wie bei den Spalten 5 und 6 eine kleine Zunahme von n mit zunehmender Ionengröße. Es würde interessant sein, eine Korrektur für die verschiedenen Größen der zwei Ionen, wie es Fajans und Herzfeld** und vor kurzem Pauling*** getan haben, einzuführen; wir werden das aber jetzt nicht ausführen, weil unser vorliegender Zweck der ist, die Anwendbarkeit der Gleichung (8) in einem weiteren Zustandsbereich zu untersuchen, und zwar in Fällen, wo der Unterschied der Ionengrößen nur unbedeutend ist.

Eine solche Prüfung läßt sich mit beschränktem Maße ausführen, indem man die Werte von $(\partial p/\partial T)_v$ von einem einzigen Salz, NaCl, über einen Temperatur- und Druckbereich anwendet. Slater gibt den Temperaturkoeffizienten der Kompressibilität zu $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ an. Daraus und mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten kann man $(\partial p/\partial T)_v$ und $(\partial E/\partial v)_T$ bei verschiedenen Temperaturen leicht berechnen. Slater gibt ferner den Druckkoeffizienten der Kompressibilität zu $21{,}9 \cdot 10^{-12}$ an, woraus man das Volumen bei einer bestimmten Temperatur und hohem Druck be-

* W. M. Latimer u. R. M. Buffington, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2305, 1926.

** K. Fajans u. K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 309, 1920.

*** L. Pauling, ebenda **50**, 1036, 1928; ZS. f. Krist. **67**, 377, 1928.

rechnen kann. Die entsprechende Temperaturerniedrigung, die nötig ist, um dasselbe Volumen bei einer Atmosphäre zu erhalten, gibt $(\Delta p/\Delta T)_v$, was mit genügender Sicherheit gleich $(\partial p/\partial T)_v$ angenommen werden darf. Die Werte in der Tabelle 2 wurden auf die erste Weise erhalten, derjenige bei 261,5° K auf die zweite. Die Angaben in der sechsten und siebten Spalte sind die logarithmischen Terme folgender, durch Umformung von Gleichung (8) erhaltenen Gleichung:

$$\log\left(1 - \frac{v^{4/3}}{857 \cdot 10^{10}} \frac{\partial E}{\partial v}\right) = \frac{n-1}{3} \log \frac{v_{00}}{v}. \qquad (9)$$

Die letzte Spalte gibt die hieraus berechneten n-Werte.

Tabelle 2.

Prüfung der Unveränderlichkeit des Abstoßungsexponenten bei NaCl.

T	v	$\beta \cdot 10^{14}$	$\frac{\partial p}{\partial T} \cdot 10^{-4}$	$\frac{\partial E}{\partial v} \cdot 10^{-7}$	$-\log\left(1 - \frac{v^{4/3}}{857 \cdot 10^{10}} \frac{\partial E}{\partial v}\right)$	$-\log \frac{v_{00}}{v}$	n
0	26,407	—	0	0	0,0000	0,000 00	—
260	26,922	408	2715	706	0,0300	0,008 39	11,8
261,5	26,927	—	2740	717	0,0304	0,008 47	11,8
273	26,962	412	2725	744	0,0316	0,009 03	11,5
298	27,038	417	2755	821	0,0351	0,010 24	11,3
323	27,117	425	2775	896	0,0386	0,011 52	11,1
343	27,182	430	2790	957	0,0415	0,012 56	10,9

Man sieht, daß die n-Werte praktisch konstant sind, und daß sie nur einen schwachen Gang von 11,8 bis 10,9 haben. Eine graphische Darstellung

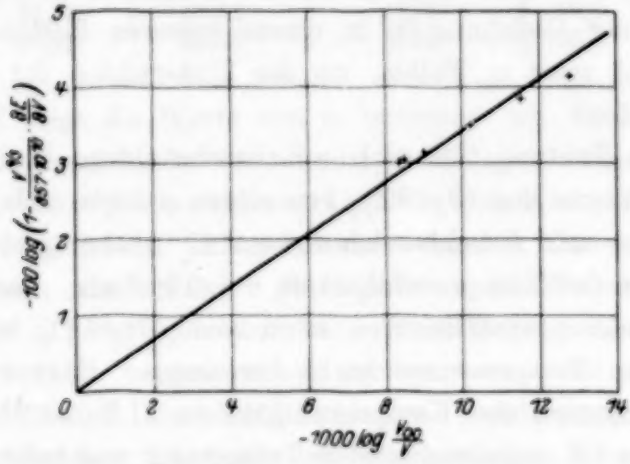


Fig. 1. Prüfung der experimentellen Abstoßungsexponenten auf Konstanz.

der Resultate ist in Fig. 1 gegeben, wo die logarithmischen Terme der Gleichung (9) aufgetragen sind. Die Gleichung verlangt eine gerade Linie, was mit großer Annäherung erfüllt ist. Die Abweichungen gehen wahr-

scheinlich nur wenig über die experimentellen Fehler hinaus. Man könnte versuchen, diese Abweichungen durch eine Verfeinerung der Theorie zu erklären, es scheint aber zweckmäßiger zu sein, auf weitere experimentelle Angaben zu warten. Die Wichtigkeit weiterer Angaben erhellt am deutlichsten aus Fig. 2, Kurve A, wo $(\partial E/\partial v)_T$ mit $n = 11{,}3$, (vgl. Tab. 1) gegen v aufgetragen ist. Die Kurve B entspricht dem Attraktionsglied, erhalten aus Gleichung (8) unter Fortlassung des Abstoßungsgliedes $(v_{00}/v)^{\frac{n-1}{3}}$. Die Fläche unterhalb A bis zu $v = \infty$ entspricht der Gitter-

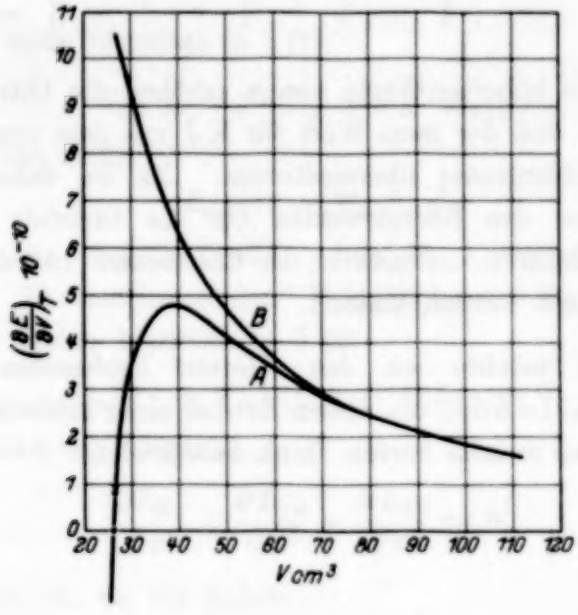


Fig. 2. Kurve A, Abhängigkeit des $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ vom Volumen bei NaCl; der experimentelle Bereich ist durch Vollpunkte gekennzeichnet. Kurve B, Anziehungsanteil.

energie, welche wegen des Repulsionsanteils etwa 9% kleiner ist als die Fläche unter B. Die bekannten Werte auf Kurve A sind durch Vollpunkte gekennzeichnet und gehen von $v = 26{,}4\,\text{cm}^3$ nur bis zu $v = 27{,}2\,\text{cm}^3$, ein Bereich, so klein, daß er wirklich nur einer Tangente entspricht. Die Verhältnisse liegen bei einer Flüssigkeit anders, wie z. B. bei Äther, wo der Verfasser gezeigt hat*, daß die experimentellen Angaben fast für die ganze Kurve vorhanden sind.

Trotz dieser Unsicherheiten dürfen wir den so berechneten Gitterenergien ein neues Vertrauen entgegenbringen, auf Grund der erwähnten Arbeit von J. E. Mayer, der die Elektronenaffinität des Jods bestimmte, woraus er die Gitterenergien des KJ und des CsJ ermittelte. Tabelle 3

* J. H. Hildebrand, l. c.

gibt die Gitterenergien in Kilogrammkalorien bei 0° K der sechs hier behandelten Salze, erstens berechnet nach Gleichung (7) mit den n-Werten aus Tabelle 1, zweitens die früheren von Born und Landé berechneten Werte, und drittens den Wert für KJ nach Mayer.

Tabelle 3. Gitterenergien in kcal.

	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ
Nach Gleichung (7)	189	178	165	170	162	151
Nach Born und Landé . .	182	168	158	163	155	145
Nach Mayer	—	—	—	—	—	$148 \cdot 6 \pm 4$

Man sieht, die höheren Werte von n erhöhen die Gitterenergien um rund 7 cal, ferner, daß der neue Wert für KJ mit dem von Mayer weit innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß aus den Energiewerten für die Chloride und Bromide in Tabelle 3 die Elektronenaffinitäten des Chloratoms und des Bromatoms angenähert berechnet werden können.

Zum Schluß möchte ich den Herren Professoren K. Fajans, L. Pauling und A. Landé, die diesen Artikel einer kritischen Durchsicht unterworfen haben, meinen besten Dank aussprechen.

Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus.

Zweite und letzte Mitteilung*.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 23. November 1930.)

Es wird auf ein sonderbares Ergebnis aus den Gleichungen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus hingewiesen, welches in Widerspruch mit neueren Ausführungen von A. Einstein steht.**

§ 1. Die erste Identität in I (1):

$$G_{\alpha\beta} \equiv \nabla_\mu \Lambda^{\mu}_{\alpha\cdot\beta} + \Lambda^{\cdot\cdot\varkappa\varrho}_{\alpha} \Lambda_{\varkappa\varrho\beta}, \tag{1}$$

und die Identität I (3):

$$L_{\alpha\beta} \equiv -\nabla_\mu \Lambda^{\cdot\cdot\mu}_{\alpha\beta}, \tag{2}$$

spielen in (A) eine wichtige Rolle, indem das Verschwinden ihrer linken Seiten zu den „überbestimmenden" Feldgleichungen für die h^α_m führt***.

Außer der ersten Identität in I (2):

$$\nabla_\mu G^{\alpha\mu} + \nabla_\mu L^{\alpha\mu} + \Lambda^{\alpha\varkappa\varrho} L_{\varkappa\varrho} \equiv 0, \tag{3}$$

steht in (A) noch die Identität

$$\frac{\partial L_{\beta\gamma}}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial L_{\gamma\alpha}}{\partial x^\beta} + \frac{\partial L_{\alpha\beta}}{\partial x^\gamma} \equiv 0, \tag{4}$$

welche plausibel ist, da wir haben

$$L_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial \Lambda_\beta}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial \Lambda_\alpha}{\partial x^\beta}. \tag{5}$$

Nun folgt aus (1) in Verbindung mit den Identitäten

$$\nabla_\mu \nabla_\nu \Lambda^{\mu\nu\alpha} - \tfrac{1}{2} \Lambda^{\cdot\cdot\varrho}_{\mu\nu} \nabla_\varrho \Lambda^{\mu\nu\alpha} \equiv 0, \tag{6}$$

$$\nabla_\mu \Lambda^{\cdot\cdot\alpha}_{\varkappa\varrho} + \nabla_\varkappa \Lambda^{\cdot\cdot\alpha}_{\varrho\mu} + \nabla_\varrho \Lambda^{\cdot\cdot\alpha}_{\mu\varkappa} + \Lambda^{\cdot\cdot\sigma}_{\mu\varkappa} \Lambda^{\cdot\cdot\alpha}_{\varrho\sigma} + \Lambda^{\cdot\cdot\sigma}_{\varkappa\varrho} \Lambda^{\cdot\cdot\alpha}_{\mu\sigma} + \Lambda^{\cdot\cdot\sigma}_{\varrho\mu} \Lambda^{\cdot\cdot\alpha}_{\varkappa\sigma} \equiv 0 \tag{7}$$

die folgende Identität:

$$\nabla_\mu G^{\mu\alpha} + \Lambda^{\cdot\cdot\alpha}_{\varkappa\varrho} (G^{\varkappa\varrho} + \tfrac{1}{2} \Lambda^{\mu\sigma\varkappa} \Lambda^{\cdot\cdot\varrho}_{\mu\sigma}) \equiv 0. \tag{8}$$

In (A) steht aber

$$\nabla_\mu G^{\mu\alpha} + \Lambda^{\cdot\cdot\alpha}_{\varkappa\varrho} G^{\varkappa\varrho} \equiv 0, \tag{8'}$$

---

* Vgl. R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **66**, 572, 1930. Im folgenden als I zitiert.

** A. Einstein, Berliner Ber. 1930, Heft 1. Im folgenden als (A) zitiert.

*** In der Bezeichnungsweise von A. Einstein ist $F_{\alpha\beta} = -L_{\alpha\beta}$.

welche unrichtige Identität A. Einstein zu den Identitäten (3), (4) hinzuaddierte. Berücksichtigen wir aber an deren Stelle die Identität (8), so würde aus dem ersten System von Gleichungen I (5):

$$G_{\alpha\beta} = 0, \tag{9}$$

auch folgen:

$$\Lambda^{\cdot\cdot\,\alpha}_{\varkappa\varrho}\Lambda^{\mu\sigma\varkappa}\Lambda^{\cdot\cdot\,\varrho}_{\mu\sigma} = 0, \tag{10}$$

welche zwar keine vier neue Bestimmungsgleichungen für die h^{α}_{m} darstellen*, da freilich (10) auf Grund der Gleichungen (9) und der Identitäten (8) zwangsläufig bestehen, aber doch als ein sonderbares Ergebnis zu betrachten sind, welches die Gültigkeit der Gleichungen (9) sehr fraglich macht. Demgemäß scheint das Einsteinsche „Prinzip der Überbestimmung" mit den Gleichungen (9) nicht verträglich zu sein. Sind aber die Gleichungen (9) nicht erfüllt, so wären nach (3) auch die Gleichungen

$$L_{\alpha\beta} = 0 \tag{11}$$

nicht passend, also nach I (1) und I (2) auch die Gleichungen

$$L_{\alpha} = 0, \qquad M_{\alpha} = 0. \tag{12}$$

§ 2. Es scheint somit das erwähnte Prinzip in Diskrepanz mit der Wahl I (5) der Feldgleichungen zu stehen, und wenn wir Ergebnisse wie (10) vermeiden sollen, so müssen wir eine andere Formulierung der Feldgesetze, als die mit den Formeln I (1) und I (5) gegebene, aufsuchen. Ich habe mich mit dem Problem der Auffindung derartiger Feldgleichungen, so daß

a) die zwischen diesen bestehenden Identitäten keine Beziehungen von ähnlicher Art wie (10) bedingen,

b) der im Anfang von I besprochene euklidische Zusammenhang eingeführt werden kann,

beschäftigt, bin aber zu befriedigenden Ergebnissen nicht gekommen.

A. Einstein und W. Mayer** haben strenge Lösungen der Feldgleichungen im statischen Falle (Zentralsymmetrie, Spiegelsymmetrie) angegeben, welche als eine Stütze der Auffassung dienen können, nach der die Feldgleichungen Schwere und Elektrizität simultan beschreiben. Derartige statische Lösungen sind unverträglich mit dem Bewegungsgesetz für die Elektronen, welches überhaupt in der Theorie des Fernparallelismus fehlt. Wir wissen aber andererseits, daß ein solches Gesetz

---

* Die Beziehungen (10) spielen für die erste und zweite Näherung keine Rolle, da sie dann solche zwischen Größen von dritter Größenordnung darstellen.

** A. Einstein u. W. Mayer, Berliner Ber. 1930, Heft 6.

wenigstens in makroskopischer Annäherung existieren muß, aber es ist nicht einzusehen, wie das letzte durch quasi-statische Lösungen der Feldgleichungen ersetzt werden kann. Abgesehen von dieser Frage möchten wir auf eine andere Seite der Einsteinschen Feldgleichungen hinweisen. Diese Gleichungen sind invariant gegenüber und nur gegenüber* den eigentlich-orthogonalen Beintransformationen

$$h'_{\alpha m} = \vartheta_{mr} h_{\alpha r} \tag{13}$$

mit konstanten Drehkoeffizienten ϑ_{mr}. Denn die Änderung in der Orientierung des als starr anzusehenden Beingitters kann aus symmetrischen Gründen die materielle Wirklichkeit nicht beeinflussen. Aber die Hypothese, daß das Beingitter ein starres Gefüge in der Welt konstituiert, ist gar keine zwangsläufige, und wir können von den Feldgleichungen etwa verlangen, daß sie invariant sind gegenüber den Transformationen von der Art (13), wobei aber jetzt die Drehkoeffizienten ϑ_{mr} Funktionen von den Koordinaten x^1, x^2, x^3, x^4... darstellen. Dann ist das Beingitter nicht mehr starr, sondern es kann um jeden Gitterpunkt beliebig tordiert werden. Eine derartige Formulierung der Feldgesetze bedeutet zugleich das Ende der Theorie des Fernparallelismus, wenigstens im Gebiet der physikalischen Anwendungen derselben. Daß diese Formulierung durchführbar ist, wurde bereits von H. Weyl, V. Fock, Verfasser, L. Rosenfeld gezeigt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit** hat Verfasser das einheitliche Problem von dieser neuen Seite diskutiert und die Diracsche Theorie des Elektrons damit in Zusammenhang gebracht. Es zeigt sich, daß die Kaluzaschen Vorstellungen von einer fünfdimensionalen zylindrischen Welt nicht nur für die Feldtheorie, sondern auch für die relativistische Wellenmechanik besser geeignet sind, als man bisher gedacht hatte.

Während also die Gravitationstheorie vom Jahre 1916 sich als sehr lebensfähig erwiesen hat, scheint die Theorie des Fernparallelismus, wenn nicht ihre Grundlagen nun gänzlich abgeändert werden sollen, nur einen heuristischen Wert aufzuweisen***.

---

* Abgesehen von der Invarianz gegenüber beliebigen Koordinatensystemen (allgemeine Kovarianz!).

** R. Zaycoff, Ann. d. Phys. (5) **7**, 650, 1930.

*** Wie etwa die affinen Feldtheorien von H. Weyl, A. S. Eddington, A. Einstein u. a.

Über die Spektra von doppelt ionisiertem Argon, Krypton und Xenon.

Von **Suresh C. Deb** und **Arun K. Dutt** in Allahabad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Oktober 1930.)

Die Bogenspektren der Edelgase und ihre ersten Funkenspektren sind bereits fast vollkommen analysiert*, während die zweiten Funkenspektren noch nicht völlig erforscht wurden.

Der Elektronengrundzustand dieser Elemente ist vom Charakter s^2p^4 und liefert ^3P-, $^1D_2$- und $^1S_0$-Terme; in den angeregten Zuständen geben sie Singuletts, Tripletts und Quintetts (siehe Tabelle 1). Die Zahl der Linien ist außerordentlich groß, und die Analysierung dieser Spektren ist noch nicht völlig gelungen. Wir geben im folgenden eine Zusammenfassung der gegenwärtig bekannten Analysen dieser Spektren (Tabelle 1).

Beim Aufsuchen der den verschiedenen Übergängen entsprechenden Linien folgen wir zwei in diesem Gebiet sehr wichtigen Gesetzen. Das erste ist das Gesetz der „umgekehrten Dubletts"** und das andere das des „horizontalen Vergleichs" von Saha und Majumdar***. Beide Gesetze haben neuerdings im hiesigen Laboratorium häufige Anwendung gefunden. Die folgende Tabelle (Tabelle 1) soll die Anwendbarkeit des Gesetzes vom umgekehrten Dublett veranschaulichen.

Aus der Tabelle geht klar hervor, daß die Linie $^5S_2 \leftarrow {}^5P_3$ für den Übergang $[Y_1 \leftarrow Y_2]$ für A^{++} nahe ν 30000 und die für Kr^{++} auch in demselben Bereich liegen wird. Die Werte für Te und I^+ fehlen noch.

---

* K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1927; T. L. de Bruin, ebenda **53**, 658, 1929; Bur. Stand. Journ. of Res. **3**, 129, 1929 (Res. Pap. Nr. 89); P. K. Kichlu, Proc. Roy. Soc. London **120**, 643, 1928; W. F. Meggers, T. L. de Bruin, C. J. Humphreys, Bur. Stand. Journ. of Res. **3**, 731, 1929 (Res. Pap. Nr. 115).

** R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Phys. Rev. **24**, 209, 1924 und spätere Arbeiten; M. N. Saha u. P. K. Kichlu, Ind. Journ. Phys. **2**, 1928, Nr. 1.

*** M. N. Saha u. K. Majumdar, Ind. Journ. Phys. **3**, 67, 1928, Nr. 1.

Tabelle 1. Theoretische Terme der Edelgasspektren.

Elektronenaufbau	Terme: Rumpf im ^4s-Zustand	Terme: Rumpf im ^2D- und ^2P-Zustand		Bemerkungen
$[2\,K\,8\,L\ldots]\,2\,X_1\,4\,X_2$	^3P	^1D	^1S	
$[2\,K\,8\,L\ldots]\,2\,X_1\,3\,X_2\,Y_1$	^5S ^3S	^3D ^1D	^3P ^1P	X, Y, Z entspricht
$[2\,K\,8\,L\ldots]\,2\,X_1\,3\,X_2\,Y_2$	^5P ^3P	^3F ^1F usw.	^3D ^1D usw.	M, N, O für A
$[2\,K\,8\,L\ldots]\,2\,X_1\,3\,X_2\,X_3$	^5D ^3D	^3G ^1G usw.	^3F ^1F usw.	N, O, P für Kr
$[2\,K\,8\,L\ldots]\,2\,X_1\,3\,X_2\,Z_1$	^5S ^3S	^3D ^1D	^3P ^1P	O, P, Q für Xe
$[2\,K\,8\,L\ldots]\,2\,X_1\,3\,X_2\,Y_3$	^5D ^3D	^3G ^1G usw.	^3F ^1F usw.	
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	

O . . .	$s^2p^4 - s^2p^3s$	Frierichs erhält eine vollständige Analyse (Phys. Rev. **36**, August 1930)
	$s^2p^3s - s^2p^3p$	Fowler, „Report" (die Quintetts erscheinen als Tripletts, die Tripletts als Singuletts)
	$s^2p^3p \leftarrow s^2p^3d$	Ultrarot, noch nicht gefunden
F^+ . . .	alle wichtigen Übergänge	Dingle, Proc. Roy. Soc. London **128**, 600, August 1930
Ne^{++} . .	einige Linien	Ganeshan, Phys. Rev. **32**, 580, 1928
S . . .	teilweise analysiert	Fowler, „Report"; Bungartz, Ann. d. Phys. **76**, 723, 1925
Cl^+. . .	nur Quintettübergänge	Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 560, 1923
A^{++} . .		Nicht untersucht
Se . . .	teilweise analysiert	Fowler, „Report"; Birge, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 233, 1924
Br^+. . .	nur Quintettübergänge	Deb, Proc. Roy. Soc. London **127**, 197, 1930
Kr^{++} . .		Noch nicht gefunden
Te . . .	einige Linien	Mc Lennan, Mc Lay und Mc Leod, Phil. Mag. **4**, 490, 1927
I^+ . . .		Noch nicht gefunden
Xe^{++} . .		Noch nicht gefunden

Daher konnte das Gesetz vom umgekehrten Dublett auf das Xe^{++} nicht angewandt werden. Tatsächlich haben wir für Argon und Krypton die Linien ν 30424 bzw. ν 30858 identifiziert. Daraus können wir mit Sicherheit voraussagen, daß der $[Y_1 \leftarrow Y_2]$-Übergang beim dreifach ionisierten K

und Rb in der Gegend von etwa ν 40000 zu finden sein wird. Für Cs^{+++} haben wir keine derartigen Werte, die wir benutzen könnten.

Für den Fall, daß das Gesetz vom umgekehrten Dublett versagte, half uns das „Horizontalgesetz". Wir wollen die Reihe der aufeinanderfolgenden Elemente mit Indium beginnend und mit Cäsium endigend aufstellen und eine Tafel anlegen, in der wir den $[P_1 \leftarrow P_2]$-Übergang ihrer

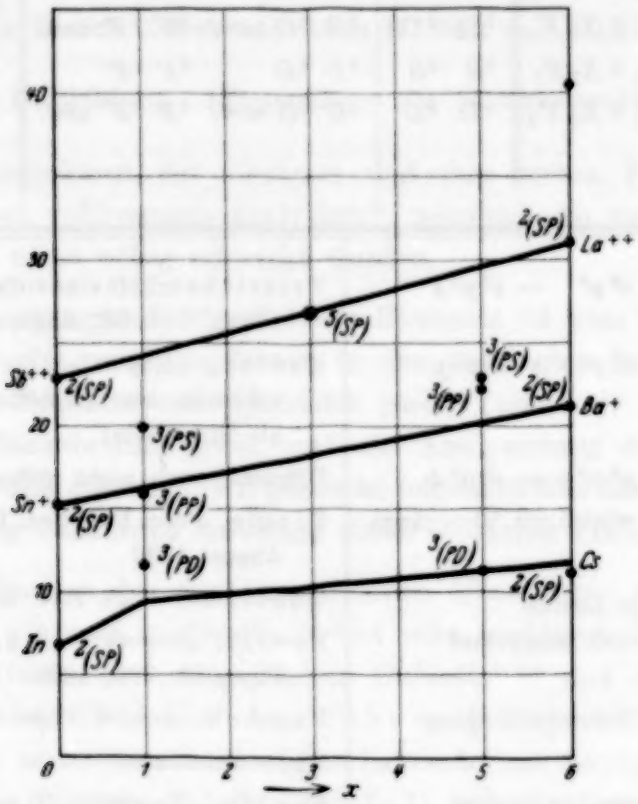


Fig. 1.

Spektra sowohl im Grundzustand als auch in den angeregten Zuständen zusammenstellen (Tabelle 2).

Obgleich viele Glieder in der Tafel noch unbekannt sind, können wir doch mit ziemlicher Sicherheit eine Kurve zeichnen, die die Lagenänderung des entsprechenden Übergangs (in diesem Falle $[P_1 \leftarrow P_2]$) mit wachsender Atomnummer zeigt (Fig. 1).

Diese Kurve ergibt als ungefähre Lage des $[P_1 \leftarrow P_2]$-Übergangs im Spektrum des doppelt ionisierten Xenons etwa ν 26000. Wir identifizierten vorläufig die Linien ν 25731, ν 26022 und ν 26437 als $^5S_2 - {}^5P_1$, $^5S_2 - {}^5P_2$ bzw. $^5S_2 - {}^5P_3$. Der Versuch erwies sich als sehr erfolgreich,

Tabelle 2. Übergang — $x\,O_2\,[P_1 - P_2]$.

$x \rightarrow$	0	1	2	3	4	5	6
1 2 3	$^2S_1 - {}^2P_2$	$^3P_2 - {}^3D_3$ $^3P_2 - {}^3\bar{P}_2$ $^3P_2 - {}^3S_1$	$^4P_3 - {}^4D_4$ $^4P_3 - {}^4\bar{P}_3$ $^4P_3 - {}^4S_2$	$^5S_2 - {}^5P_2$	$^4P_3 - {}^4D_4$ $^4P_3 - {}^4\bar{P}_3$ $^4P_3 - {}^4S_2$	$^3P_2 - {}^3D_3$ $^3P_2 - {}^3\bar{P}_2$ $^3P_2 - {}^3S_1$	$^2S_1 - {}^2P_2$
I	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs
1 2 3	7775 Fowlers „Report“, berechnet					11 335 22 094 22 211 B. S. J. R. **3**, 731, 1929	11 732 Fowlers „Report“, S. 107
II	Sn^+	Sb^+	Te^+	I^+	Xe^+	Cs^+	Ba^+
1 2 3	15 492 Green und Loring, Phys. Rev. **30**, 582, 1927	12 863 16 715 19 992 Dhavale, „Nature“		16 131 S. C. Deb (unveröffentlicht)			21 952 Fowlers „Report“, S. 137
III	Sb^{++}	Te^{++}	I^{++}	Xe^{++}	Cs^{++}	Ba^{++}	La^{++}
1 2 3	22 970 R. J. Lang, Phys. Rev. **35**, 445, 1930			26 437 Deb und Dutt, diese Arbeit			31 520 Gibbs und White, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 554, 1926
IV	Te^{+3}	I^{+3}	Xe^{+3}	Cs^{+3}	Ba^{+3}	La^{+3}	Ce^{+3}
1 2 3	Deb (unveröffentlicht)						40 731 dieselben

und in der Folge erhielten wir die nachstehend aufgeführten Multipletts (Tabelle 4), welche alle zu P_2 gehörigen wichtigen Übergänge zeigen.

Tabelle 3.

Bezeichnung der Linie	Atom	$N_1 - N_2$	Atom	$O_1 \leftarrow O_2$	Atom	$P_1 - P_2$
$^5S_2 - {}^5P_3$	S	11 044	Se	11 431	Te	—
$^5S_2 - {}^5P_3$	Cl^+	20 784	Br^+	21 182	I^+	—
$^5S_2 - {}^5P_3$	A^{++}	30 424	Kr^{++}	30 858	Xe^{++}	26 437

Tabelle 4. Multipletts des Xe^{++}-Spektrums.

P_2 ↓ P_1 →	$^5S_2$	O_3 → $^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$	$^5D_4$
$^5P_1$	(2) 25 731,7	(2) 23 967,3	(3) 24 019,5	(3) 24 134,2		
$^5P_2$	(4) 26 022,9		(2) 24 310,0	(3) 24 423,4	(5) 24 638,4	
$^5P_3$	(6) 26 437,5			(3) 24 838,6	(4) 25 053,0	(7) 25 479,8
P_2 ↓ Q_1 →	$^5S_2$	P_3 → $^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$	$^5D_4$
$^5P_1$	(5) 25 104,0	(1) 37 141,4	(3) 37 201,0	(2) 37 265,3		
$^5P_2$	(7) 24 810,3		(1) 36 909,3	(2) 36 975,4	(4) 37 070,3	
$^5P_3$	(8) 24 393,3			(3) 36 560,1	(3) 36 656,2	(5) 36 788,0

Dieselbe Methode wurde bei der Analyse des Kr^{++}-Spektrums angewandt. Da die Werte für die Tafel bereits anderweitig veröffentlicht sind*, geben wir sie hier nicht im Einzelnen an. Die Tabelle 5 soll zeigen, wie die Lage der Übergänge $(O_1 \leftarrow O_2)$ und $(O_2 \leftarrow O_3)$ sich mit steigender Atomnummer für die aufeinanderfolgenden Elemente von Arsen bis Zirkon in der zweiten Ionisationsstufe ändert. In allen Fällen benutzen wir die dem Schwerpunkt des Multipletts zunächst liegende Linie.

Die Tabelle ergibt die Lage des $(O_1 \leftarrow O_2)$-Übergangs im Kr^{++}-Spektrum bei etwa ν 30000 und für den $(O_2 \leftarrow O_3)$-Übergang bei ν 37000. Wie wir oben gesehen haben, erhielten wir aus dem Gesetz vom umgekehrten Dublett dieselbe Lage. Ist die ungefähre Lage einmal bestimmt,

* S. C. Deb, Proc. Roy. Soc. London **127**, 200–203, 1930.

Tabelle 5.

Element	$O_1 \leftarrow O_2$	$O_2 \leftarrow O_3$	Bemerkungen
As^{++}	25 487	33 525	
Se^{++}	26 934	27 483	unsicher
Br^{++}	28 063	36 233	
Kr^{++}	30 858	37 284	diese Arbeit
Rb^{++}	—	—	unbekannt
Sr^{++}	—	—	unbekannt
Y^{++}	35 488	45 623	

so ist es nicht schwierig, die Linien mit Hilfe der zwischen ihnen auftretenden konstanten Differenzen zu identifizieren. Die Tabelle 6 zeigt das Ergebnis.

Tabelle 6. Multipletts des Kr^{++}*-Spektrums.*

O_2 ↓ O_1 →	$^5S_2$	N_3 → $^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$	$^5D_4$
$^5P_1$	(4) 30 423,2	(2) 28 206,3	(3) 28 280,1	(2) 28 340,3		
$^5P_2$	(6) 30 585,2		(2) 28 442,2	(6) 28 501,5	(4) 28 619,2	
$^5P_3$	(8) 30 858,8			(4) 28 774,5	(4) 28 891,4	(6) 29 064,8
O_2 ↓ P_1 →	$^3S_2$	O_3 → $^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$	$^5D_4$
$^5P_1$	(4) 35 495,3	?	(1) 37 467,3	(3) 37 517,5		
$^5P_2$	(4) 35 333,2		(2) 37 306,1	(4) 37 356,7	(5) 37 431,1	
$^5P_3$	(6) 35 061,5			(2) 37 083,0	(3) 37 158,1	(6) 37 284,4

In der Tabelle 7 geben wir die Lagen der $(N_1 \leftarrow N_2)$-Übergänge der Spektra der aufeinanderfolgenden Elemente von Phosphor bis Natrium im doppelt ionisierten Zustand aus der Veröffentlichung „On the Method of Horizontal Comparison in the location of spectra of elements" von Saha und Majumdar wieder. Der $(N_2 \leftarrow N_3)$-Übergang ist einer zweiten aus der Reihe der von Majumdar* veröffentlichten Arbeiten entnommen.

* K. Majumdar, Ind. Journ. Phys. **4**, 359, 1930.

Tabelle 7.

Element	$N_1 \leftarrow N_2$	$N_2 \leftarrow N_3$	Bemerkungen
P^{++}	23 678	30 916	
S^{++}	26 890	34 911	Ingram, Phys. Rev. **33**, 907, 1929
Cl^{++}	27 238	38 200	
Ar^{++}	30 424	41 248	diese Arbeit
K^{++}	33 408	—	T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **53**, 658, 1929
Ca^{++}	35 811	49 161	
Sc^{++}	37 039	49 724	

Die Tabelle zeigt klar, daß der $(N_1 \leftarrow N_2)$-Übergang im Ar^{++}-Spektrum bei ν 30000 und der $(N_2 \leftarrow N_3)$-Übergang bei ν 41000 liegt. Aus den bei diesen Lagen zwischen den Linien auftretenden konstanten Differenzen und auch aus Intensitätsbetrachtungen haben wir, wie wir es auch im Falle des Xenon und Krypton getan haben, die oben angeführten Übergänge identifiziert und schließlich die Analyse auch auf die $(M_3 \leftarrow N_2)$- und $(N_2 \leftarrow O_1)$-Übergänge ausgedehnt. Die Tabelle 8 zeigt die Multipletts des Ar^{++}-Spektrums.

Tabelle 8. Multipletts des Ar^{++}-Spektrums.

N_2 ↓ N_1 →	$^5S_2$	M_3 → $^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$	$^5D_4$
$^5P_1$	(8) 30 190,6	(3) 29 579,1	(4) 29 607,0	(3) 29 655,7		
$^5P_2$	(9) 30 276,6		(3) 39 693,7	(2) 29 740,8	(5) 29 765,1	
$^5P_3$	(10) 30 424,2			(3) 29 887,7	(3) 29 914,7	(7) 29 964,5
N_2 ↓ O_1 →	$^5S_2$	N_3 → $^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$	$^5D_4$
$^5P_1$	(6) 33 291,0	(1) 41 299,5	(2) 41 306,3	(4) 41 330,1		
$^5P_2$	(5) 33 206,2		(2) 41 220,1	(4) 41 243,2	(5) 41 328,5	
$^5P_3$	(7) 33 058,3			(3) 41 092,4	(2) 41 180,3	(7) 41 248,4

Man wird bemerken, daß wir bei allen diesen Elementen sowohl die X_3- und Y_3- als auch die Y_1- und Z_1-Terme erhalten (welche beide Rydbergfolgen bilden), mit deren Hilfe wir die Termwerte aus der von Fowler

in seinem „Report" angegebenen Tabelle der Rydbergfolgen entnehmen können. Ist der Termwert für ein Niveau bekannt, so kann der für die anderen aus der Zuordnung gefunden werden. So kommen wir zum Termwert der Y_2- und X_2-Niveaus; der letztere gibt uns den wirklichen Wert der Ionisierungsspannung der untersuchten Elemente im zweiten Ionisierungszustand. Die Tabelle 9 gibt die Werte des tiefsten Terms und die entsprechenden Ionisierungsspannungen dieser Elemente im doppelt ionisierten Zustand.

Tabelle 9. Wert des tiefsten Terms und Ionisierungsspannung.

Element	Wert des tiefsten Terms cm^{-1}	Ionisierungsspannung	
		spektroskopischer Wert Volt	Elektronenstoßmethode Volt
A^{++}	297 675	36,75	35,8
Kr^{++}	252 963	31,23	30,8
Xe^{++}	230 958	28,51	27,1

Déjardin* bestimmte die Ionisierungsspannungen von Ar^{++}, Kr^{++} und Xe^{++} mit der Elektronenstoßmethode. Die Werte sind 35,8, 30,8 und 27,1 und in Spalte 4 der Tabelle 9 aufgeführt. Die spektroskopischen Daten befinden sich also mit den übrigen experimentellen Ergebnissen in sehr guter Übereinstimmung.

Tabelle 10. Verzeichnis der analysierten Linien des Ar^{++}-Spektrums.

λ	I	ν (vac)	Übergänge	λ	I	ν (vac)	Übergänge
			$N_2 \leftarrow N_3$				$N_1 \leftarrow N_2$
2418,8	4	41330,1	$^5P_1 - {}^5D_2$	3285,91	10	30424,2	$^5S_2 - {}^5P_3$
2418,9	5	41328,5	$^5P_2 - {}^5D_3$	3301,97	9	30276,2	$^5S_2 - {}^5P_2$
2420,0	2	41306,3	$^5P_1 - {}^5D_1$	3311,34	8	30190,6	$^5S_2 - {}^5P_1$
2420,6	1	41299,5	$^5P_1 - {}^5D_0$				$M_3 \leftarrow N_2$
2423,6	7	41248,4	$^5P_3 - {}^5D_4$	3336,32	7	29964,5	$^5D_4 - {}^5P_3$
2423,9	4	41243,3	$^5P_2 - {}^5D_2$	3341,88	3	29914,7	$^5D_3 - {}^5P_3$
2425,2	2	41220,1	$^5P_2 - {}^5D_1$	3340,89	3	29887,7	$^5D_2 - {}^5P_3$
2427,7	2	41180,4	$^5P_3 - {}^5D_3$	3358,67	5	29765,1	$^5D_3 - {}^5P_2$
2432,8	3	41092,4	$^5P_3 - {}^5D_2$	3361,42	2	29740,8	$^5D_2 - {}^5P_2$
			$N_2 \leftarrow O_1$	3366,75	3	29693,7	$^5D_1 - {}^5P_2$
3002,73	6	33291,4	$^5P_1 - {}^5S_2$	3371,07	3	29655,7	$^5D_2 - {}^5P_1$
3010,43	5	33206,2	$^5P_2 - {}^5S_2$	3376,61	4	29607,0	$^5D_1 - {}^5P_1$
3024,08	7	33058,3	$^5P_3 - {}^5S_2$	3379,78	3	29579,1	$^5D_0 - {}^5P_1$

* G. Déjardin, C. R. **178**, 1069–1071, 1924.

Tabelle 11. Verzeichnis der analysierten Linien des Kr^{++}-Spektrums.

λ	I	ν (vac)	Übergänge	λ	I	ν (vac)	Übergänge
			$O_2 \leftarrow O_3$				$O_1 \leftarrow O_2$
2665,63	3	37517,5	$^5P_1 - {}^5D_2$	3239,64	7	30858,8	$^5S_2 - {}^5P_3$
2668,20	1	37467,3	$^5P_1 - {}^5D_1$	3268,61	6	30585,2	$^5S_2 - {}^5P_2$
2670,78	5	37431,1	$^5P_2 - {}^5D_3$	3286,01	4	30423,2	$^5S_2 - {}^5P_1$
2676,10	4	37356,7	$^5P_2 - {}^5D_2$				$N_3 \leftarrow O_2$
2629,73	2	37306,1	$^5P_2 - {}^5D_1$	3439,60	6	29064,8	$^5D_4 - {}^5P_3$
2681,29	6	37284,4	$^5P_3 - {}^5D_4$	3460,24	4	28891,4	$^5D_3 - {}^5P_3$
2690,35	3	37158,8	$^5P_3 - {}^5D_3$	3474,39	4	28774,5	$^5D_2 - {}^5P_3$
2695,85	2	37083,0	$^5P_3 - {}^5D_2$	3493,16	4	28619,2	$^5D_3 - {}^5P_2$
				3507,58	6	28501,5	$^5D_2 - {}^5P_2$
			$O_2 \leftarrow P_1$	3515,23	2	28442,1	$^5D_1 - {}^5P_2$
2816,38	4	35495,3	$^5P_1 - {}^5S_2$	3527,53	2	28340,3	$^5D_2 - {}^5P_1$
2829,47	4	35333,1	$^5P_2 - {}^5S_2$	3535,15	3	28280,1	$^5D_1 - {}^5P_1$
2851,29	6	35061,5	$^5P_3 - {}^5S_2$	3544,29	2	28206,3	$^5D_0 - {}^5P_1$

Tabelle 12. Verzeichnis der analysierten Linien des Xe^{++}-Spektrums.

λ	I	ν (vac)	Übergänge	λ	I	ν (vac)	Übergänge
			$P_2 \leftarrow P_3$	3923,56	7	25479,8	$O_3\,{}^5D_4 - P_2\,{}^5P_3$
2682,67	2	37265,3	$^5P_1 - {}^5D_2$	3982,30	5	25104,0	$P_2\,{}^5P_1 - Q_1\,{}^5S_2$
2687,32	3	37201,1	$^5P_1 - {}^5D_1$	3990,40	4	25053,0	$O_3\,{}^5D_3 - P_2\,{}^5P_3$
2691,60	1	37141,4	$^5P_1 - {}^5D_0$	4024,85	3	24838,6	$O_3\,{}^5D_2 - P_2\,{}^5P_3$
2696,77	4	37070,3	$^5P_2 - {}^5D_3$	4029,42	7	24810,3	$P_2\,{}^5P_2 - Q_1\,{}^5S_2$
2703,70	2	36975,4	$^5P_2 - {}^5D_2$	4057,55	5	24638,4	$O_3\,{}^5D_3 - P_2\,{}^5P_2$
2708,57	1	36909,3	$^5P_2 - {}^5D_1$	4093,27	3	24423,4	$O_3\,{}^5D_2 - P_2\,{}^5P_2$
2717,47	5	36788,0	$^5P_3 - {}^5D_4$	4098,32	8	24393,3	$P_2\,{}^5P_3 - Q_1\,{}^5S_2$
2727,25	3	36656,2	$^5P_3 - {}^5D_3$	4112,30	2	24310,0	$O_3\,{}^5D_1 - P_2\,{}^5P_2$
2733,42	3	36560,1	$^5P_3 - {}^5D_2$	4142,33	3	24134,2	$O_3\,{}^5D_2 - P_2\,{}^5P_1$
				4162,10	3	24019,6	$O_3\,{}^5D_1 - P_2\,{}^5P_1$
			$P_1 \leftarrow P_2$	4171,16	2	23967,4	$O_3\,{}^5D_0 - P_2\,{}^5P_1$
3781,43	5	26437,5	$^5S_2 - {}^5P_3$				
3841,68	4	26022,9	$^5S_2 - {}^5P_2$				
3885,15	2	25731,7	$^5S_2 - {}^5P_1$				

Wir freuen uns, Herrn Prof. M. N. Saha für sein freundliches Interesse an der vorliegenden Arbeit danken zu können.

Allahabad, University, Department of Physics.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Die Richtungsverteilung der von gestreuten γ-Strahlen erzeugten Rückstoßstrahlen“ * von D. Skobelzyn.

Seite 784, Zeile 7 von unten lies $E = \frac{a}{2}$ statt $E = \frac{4a^4}{[(2+6a)+2(1+2a^2)(a-1)]}$

„ 784, „ 8 „ „ „ $D = \frac{1}{4a}$ „ $D = \frac{2a^2}{[(2+6a)+2(1+2a^2)(a-1)]}$

„ 792, „ 11 „ „ „ Fig. 6, statt Fig. 7.

* ZS. f. Phys. **65**, 773, 1930.

Über das Absorptionsgesetz für kurzwellige γ-Strahlung.

Von **Lise Meitner** und **H. H. Hupfeld** in Berlin-Dahlem.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1930.)

Es wird durch Absolutmessungen des Streukoeffizienten in verschiedenen Elementen für γ-Strahlen von RaC und ThC″ nach Filterung durch 4 cm Blei die Gültigkeit der von Klein u. Nishina aufgestellten Formel geprüft.

Wenn Wellenstrahlung durch Materie hindurchgeht, so wird ihre Intensität durch zwei prinzipiell verschiedene Prozesse vermindert, durch den Photoeffekt und durch die Streuung. Für den Photoeffekt ist durch verschiedene experimentelle Untersuchungen gezeigt worden, daß sich bis zu etwa 80 X-E. ($= 10^{-11}$ cm) der Absorptionskoeffizient proportional mit λ^n ändert, wenn λ die Wellenlänge der Strahlung und n eine Zahl zwischen etwa 2,6 und 3 bedeutet*. Ob dieses empirische Gesetz bis zu beliebig kleinen Wellenlängen extrapoliert werden darf, scheint sehr fraglich. Nach Messungen von F. Richtmyer** nimmt für kleine Wellenlängen der wahre Absorptionskoeffizient schneller als mit λ^3 ab, während andere Autoren umgekehrt eine langsamere Abnahme für wahrscheinlich halten***. Aus der quantenmechanischen Formel von G. Wentzel**** würde nach Allen eine schnellere Abnahme für kleine Wellenlängen folgen.

Sicher ist aber, daß mit abnehmender Wellenlänge der Photoeffekt immer geringer wird gegenüber dem Streuprozeß, wobei gleichzeitig an Stelle der klassischen Streuung die Comptonsche Streuung tritt.

Die Theorie dieses Streuprozesses für freie Elektronen ist in neuerer Zeit auf Grund der Diracschen relativistischen Quantenmechanik von Klein u. Nishina† entwickelt worden. Die Theorie gibt die Abhängigkeit der Intensität der Streustrahlung vom Streuwinkel ϑ, und durch Integration über ϑ erhält man die gesamte dem Primärstrahlenbündel durch Streuung entzogene Energie, also den Streukoeffizienten σ. Dieser ist für ein monochromatisches Parallelstrahlenbündel von der ursprünglichen

---

* S. J. M. Allen, Phys. Rev. **28**, 907, 1926; E. Jönsson, Dissertation Uppsala 1928.

** F. Richtmyer, Phys. Rev. **30**, 760, 1927.

*** C. D. Ellis u. G. A. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 190, 1930.

**** G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926.

† O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.

Stärke J (wobei J die Zahl der Quanten oder auch die Gesamtenergie bedeuten kann) durch die Gleichung definiert:

$$J_x = J_0 e^{-\sigma x},$$

wenn J_x die nach Durchlaufen der Strecke von x cm in dem ursprünglichen Bündel noch vorhandene Intensität bezeichnet.

Für σ ergibt sich nach Klein und Nishina die Formel

$$\sigma = 4{,}96 \cdot 10^{-25} \cdot n \left[\frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left\{ \frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1+2\alpha) \right\} + \frac{1}{2\alpha} \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right]$$

Dabei ist $\alpha = h\nu/mc^2$ (h Plancksche Konstante, ν Frequenz der untersuchten Strahlung, m Masse des Elektrons und c Lichtgeschwindigkeit) und n bedeutet die Zahl der Elektronen im Kubikzentimeter der streuenden Substanz. Wie leicht ersichtlich ist, ist der Streukoeffizient pro Elektron $\sigma_e = \sigma/n$ nur eine Funktion der Wellenlänge und unabhängig von der speziellen Natur des Streumaterials. Eine experimentelle Prüfung der Theorie von Klein und Nishina kann einerseits durch die Messung der Intensitätsverteilung der Streustrahlung oder der Rückstoßelektronen in Abhängigkeit vom Streuwinkel, andererseits durch die Messung des Streukoeffizienten σ vorgenommen werden. Daß diese Theorie mit den experimentellen Befunden besser in Übereinstimmung steht als die älteren Formeln von Compton bzw. von Dirac und Gordon ist von D. Skobelzyn* durch Messung der Intensitätsverteilung der Rückstoßelektronen, die von den γ-Strahlen von RaB + C in Luft erzeugt werden, gezeigt worden. Allerdings ist die Deutung dieser Messungen beim Arbeiten mit RaB + C dadurch sehr erschwert, daß ein sehr linienreiches γ-Strahlenspektrum vorliegt, dessen Intensitätsverteilung an sich nicht genau bekannt ist, und daß außerdem noch der Einfluß der Filterung auf die „mittlere effektive" Wellenlänge abgeschätzt werden muß. Genau dieselbe Schwierigkeit liegt vor bei dem Vergleich des Streukoeffizienten aus älteren Absorptionsmessungen mit den theoretisch berechneten Werten, wie ihn E. Stoner** unter Zugrundelegung einer von Ellis und Wooster*** angegebenen Intensitätsverteilung der stärksten Linien im γ-Spektrum von RaB + C durchgeführt hat. Tatsächlich haben neuere Untersuchungen von Ellis und Aston**** eine etwas andere Intensitätsverteilung ergeben.

---

* D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **58**, 595, 1929.
** E. Stoner, Phil. Mag. **7**, 841, 1929.
*** C. D. Ellis u. W. A. Wooster, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 717, 1927.
**** C. D. Ellis u. G. H. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 180, 1930.

In jüngster Zeit ist die Prüfung der Formel von Klein und Nishina gleichzeitig und unabhängig von verschiedenen Seiten unternommen worden, indem Messungen der Streukoeffizienten in verschiedenem Material mit den γ-Strahlen von ThC'' ausgeführt wurden, was insofern einen großen Fortschritt bedeutet, als man hier bei geeigneter Filterung eine praktisch monochromatische γ-Strahlung von 4,7 X-E. zur Verfügung hat. Wir haben über solche Versuche in zwei vorläufigen Mitteilungen schon kurz berichtet*. Fast gleichzeitig ist eine Arbeit von G. T. P. Tarrant** erschienen, in der nach einer anderen Methode ähnliche Versuche durchgeführt wurden, allerdings mit z. T. wesentlich anderen Ergebnissen. Wir werden auf diese Arbeit noch zurückkommen, ebenso wie auf die kurz nachher erschienene Mitteilung von C. Y. Chao***, die sich mit der gleichen Frage beschäftigt. Die vorliegende Arbeit bringt eine Prüfung der oben angeführten Formel von Klein und Nishina für eine Wellenlänge von 4,7 X-E. und für eine Reihe von Elementen zwischen Kohlenstoff und Blei. Außerdem wurden unter gleichen Bedingungen Streuungsmessungen für die γ-Strahlen von RaC, die durch 4 cm dicke Bleifilter gefiltert worden waren, ausgeführt, was nicht nur eine Prüfung der Klein-Nishina-Formel auch für diese γ-Strahlen bedeutet, sondern auch für die angegebene Filterdicke eine Bestimmung der „mittleren effektiven" Wellenlänge dieser γ-Strahlen ergibt, und zwar mit größerer Sicherheit als dies bisher möglich war.

Versuchsanordnung.

Um genaue Messungen der Streukoeffizienten zu erhalten, muß man ein monochromatisches, gut paralleles, eng ausgeblendetes Strahlenbündel verwenden, damit man sicher sein kann, daß man nur die durch die streuende Substanz unbeeinflußt hindurch gegangene Strahlung ohne jede Streustrahlung mißt. Die nötige scharfe Ausblendung setzt die an sich schon durch die verfügbare Präparatstärke beschränkte Intensität etwa im Verhältnis von $3 \cdot 10^4 : 1$ herab. Man muß daher ein sehr empfindliches Meßinstrument verwenden, und das Geiger-Müller-Zählrohr**** erweist sich hierfür als ganz besonders geeignet.

Die Versuchsanordnung ist aus der Fig. 1 ersichtlich.

---

* L. Meitner u. H. H. Hupfeld, Die Naturwissensch. **18**, 534, 1930; Phys. ZS. **31**, 947, 1930.

** G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 345, 1930.

*** C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930.

**** H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928.

Die Strahlenquelle Q war in einen Eisenpanzer P von $69 \times 50 \times 42$ cm derart eingebaut, daß sie nach allen Seiten von mindestens 20 cm Eisenschicht umschlossen war. In dem Eisenpanzer war zentrisch zur Quelle und 9 cm von ihr entfernt ein Spalt von $1 \times 1{,}2\,\text{cm}^2$ Querschnitt und 36 cm Länge ausgespart, durch den die γ-Strahlen austreten konnten. Vor den Spalt waren noch zwei 5 cm dicke Eisenplatten derart aufgestellt, daß sie den Spalt frei ließen, den übrigen Panzer aber ganz abdeckten. Sie hatten den Zweck, die bei dem Aufbau des Panzers aus einzelnen Platten etwa entstehenden kleinen Ritzen unschädlich zu machen.

Das Geiger-Müllersche Zählrohr Z war bei den ersten Messungen 275 cm von der Quelle entfernt aufgestellt, bei den späteren 235 cm. Die

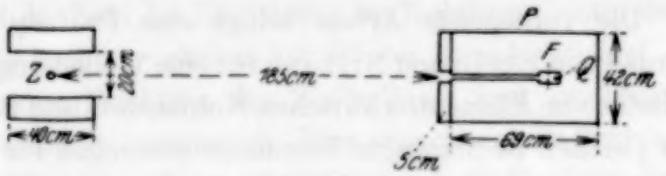


Fig. 1.

Verringerung der Entfernung wurde aus äußeren Gründen vorgenommen, nämlich um für die starken Eisenmassen besonders tragfähige Stellen des Fußbodens nutzbar zu machen. Der Zähler war im Abstand von 9 cm nach oben, unten und gegen die seitlichen Zimmerwände zu durch 12 cm bzw. 6 und 10 cm Eisen geschützt, um die Wandstrahlung und Höhenstrahlung möglichst herabzudrücken. In der Richtung der auftreffenden Strahlen nach vorn und hinten war keinerlei Schutz angebracht.

Daß diese Art des Einbauens von Strahlungsquelle und Zählrohr ein sehr sauberes Arbeiten verbürgt, zeigen die weiter unten zu besprechenden Kontrollmessungen.

Das Zählrohr bestand aus einem 0,2 mm starken Messingzylinder von 4 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Diese Dimensionen bedingten, daß das aus dem Eisenspalt austretende γ-Strahlenbündel in der Längsrichtung gerade voll ausgenutzt wurde. Der in der Achse des Zählers isoliert durchgeführte Eisendraht wurde durch Eintauchen in eine entsprechend verdünnte Zaponlacklösung mit einer sehr dünnen schlecht leitenden Schicht überzogen. Man erhält dadurch sehr gleichmäßige Schichten, die sich über lange Zählzeiten gut bewähren. Als Gasfüllung diente getrocknete Luft von etwa 7 cm Druck. Die Zählspannung wurde durch sorgfältige Versuche so gewählt, daß sie der Sättigungsspannung entsprach. Sie lag je nach dem verwendeten Zählrohr zwischen 1400 und 1500 Volt und der

spannungsunabhängige Bereich betrug 50 bis 100 Volt. Da sich die Messungen über etwa 20 Monate erstreckten und die Zählrohre nur eine beschränkte Lebensdauer hatten, wurden mehrere Zählrohre benutzt, die aber stets genau die gleichen Dimensionen hatten. Vermutlich wird durch die Entladungen allmählich die isolierende Schicht des Drahtes verändert und der Zähler arbeitet dann nicht mehr einwandfrei.

Der Eisendraht des Zählers war mit dem Faden eines Einfadenelektrometers verbunden, der über einen hohen Widerstand geerdet war. Die Elektrometerausschläge konnten entweder subjektiv (durch Projektion auf einen Schirm) beobachtet oder photographisch registriert werden. In den späteren Versuchen wurde statt des Elektrometers ein Verstärkersystem in Verbindung mit einem Telephonzähler verwendet.

Bei der Untersuchung der γ-Strahlung von ThC'' dienten als Strahlenquelle Platinbleche von $0{,}2 \times 0{,}8\,\mathrm{cm}^2$ Größe, auf denen durch Aktivierung in Thoriumemanation ThB + C + C'' in der Stärke von 12 bis 16 mg (Radiumäquivalent) niedergeschlagen war. Natürlich wurde für eine saubere Justierung von Strahlenquelle, Spalt und Zähler gesorgt.

Die streuenden Materialien wurden in Form von gut plan gearbeiteten Platten von solcher Größe verwendet, daß auch bei den größten Schichtlängen der Querschnitt des Strahlenbündels ganz innerhalb der streuenden Platten lag. Sie wurden zumeist hinter dem Spalt (bei größeren Schichtdicken in einer Art Schlittenführung) angeordnet. In einigen weiter unten zu besprechenden Fällen wurden auch Parallelmessungen mit den Platten vor dem Spalt ausgeführt, so daß die durch das Streumaterial hindurchgegangene Strahlung durch den Spalt ausgeblendet wurde.

Aus den Apparatdimensionen folgt, daß das aus dem Spalt austretende Strahlenbündel im Mittel einen halben räumlichen Winkel von 38′ besitzt und daß der größte Winkel, unter dem ein Strahl (unter Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Strahlenquelle) überhaupt austreten kann, knapp 1° beträgt. Nach Passieren der streuenden Substanz können im ungünstigen Falle bei der größten durchlaufenen Schichtdicke (36 cm) des Streumaterials Strahlen in den Zähler eintreten, die maximal um 1,5° gestreut worden sind. Aber diese sind natürlich nur in praktisch verschwindender Anzahl vorhanden. Man hat hier also die Bedingungen, daß das primäre Bündel ein Parallelstrahlenbündel darstellen und im Zähler nur die unverändert hindurchgegangene Strahlung ohne jede zusätzliche Streustrahlung gemessen werden soll, sehr weitgehend erfüllt.

Kontrollmessungen.

Die Brauchbarkeit der vorstehend beschriebenen Anordnung wurde durch eine Reihe von Kontrollmessungen geprüft.

Zunächst wurde untersucht, ob etwa durch den Schutzpanzer eine Fälschung des primären Strahlenbündels durch sekundäre Strahlen irgendwelcher Art erzeugt wird. Zu diesem Zwecke wurde ein Präparat von 200 mg Radium (also mehr als 15 mal stärker als unsere Th B + C-Präparate) in den Eisenpanzer eingebracht und das hindurchgehende Strahlenbündel in verschiedenen Abständen vom Spaltende photographiert.

Die Fig. 2 zeigt zwei solcher Aufnahmen, a) in 6 cm und b) in 57 cm Entfernung vom Spaltende. Die Expositionsdauer betrug 43 Stunden.

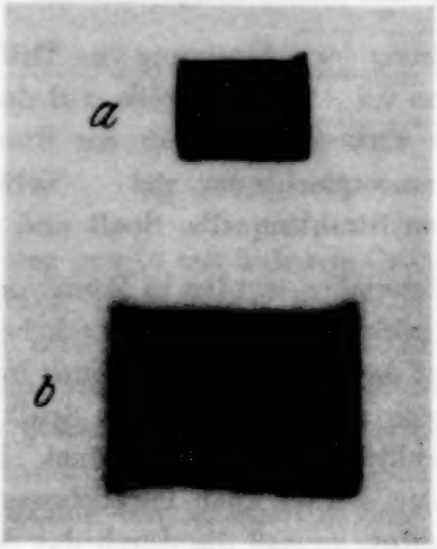


Fig. 2.

Man sieht, daß das Strahlenbündel ganz scharf begrenzt ist, und die Ausmessung ergab, daß auch die Bildgrößen in Übereinstimmung mit dem Abstand von der Quelle stehen. Die geringen Abweichungen von der rechteckigen Form rühren von den kleinen Unregelmäßigkeiten der den Spalt bildenden Eisenplatten her. Da die Strahlenquelle nicht punktförmig ist, so bedingt der „Halbschatten" eine gewisse Unschärfe der Ränder. Eine Aufnahme dicht hinter dem Zähler also in 205 cm Entfernung vom Spaltende, ergab gleichfalls noch ein gut begrenztes Bündel. Indem nun an Stelle des Zählers eine genau gleich große Bleiplatte gebracht wurde, die als Schattenbild in dem Bilde des Strahlenbündels erschien, konnte auch sichergestellt werden, daß der Zähler richtig justiert war und wie oben angeführt, in seiner Längsrichtung das Strahlenbündel gerade ganz ausnutzte.

Die scharfen Bilder zeigen schon, daß keine störende Streustrahlung vorhanden ist und daß wirklich nur das durch den Spalt austretende Primärstrahlenbündel in den Zähler gelangt. Dies wird auch noch bestätigt durch den Vergleich der natürlichen Zählerausschläge, die sich ergaben einerseits, wenn kein Präparat im Raum war und andererseits, wenn das Präparat in Stellung war, der Spalt aber durch 36 cm Eisen abgedeckt wurde. In beiden Fällen war die Zahl der Zählerausschläge genau die gleiche, selbst wenn das verwendete Präparat eine Stärke von 100 mg Radium hatte.

Der Eisenpanzer schützt also vollständig gegen alle Streustrahlung, die etwa an den Zimmerwänden oder sonstigen Gegenständen im Raum erzeugt werden könnte und bedingt selbst auch keinerlei störende Sekundärstrahlung.

Schließlich wurde dieser Punkt noch dadurch überprüft, daß innerhalb des Eisenpanzers der Kanal aus Bleiplatten (statt aus Eisenplatten) gebildet wurde und die in beiden Fällen für die durch 4 cm Pb gefilterten γ-Strahlen von ThC″ erhaltenen Absorptionskurven miteinander verglichen wurden. Sie erwiesen sich stets als genau identisch, was beweist, daß das durch den Spalt hindurchlaufende Strahlenbündel nicht durch Streuprozesse an den Spaltwänden mit weicheren Strahlen verunreinigt wird.

Daß auch beim Einschalten der streuenden Folien nur die unverändert hindurchgegangene Primärstrahlung und keine Streustrahlung in den Zähler gelangt, wurde dadurch erwiesen, daß ein Teil der Absorptionskurven (z. B. für Blei und Wolfram) einmal mit den Streufolien hinter dem Spalt (gewöhnliche Anordnung) aufgenommen wurden, außerdem dieselben Kurven durchgemessen wurden, wenn die Streufolien vor dem Spalt angeordnet waren, so daß die Strahlung nach dem Durchgang durch die Folien durch den langen Spalt ausgeblendet wurden. Die Kurven waren in beiden Fällen ganz gleich.

Um alle Kurven unter gut vergleichbaren Bedingungen zu haben, wurde für alle Streusubstanzen möglichst immer bis zu der gleichen Endintensität (etwa 10% der Anfangsintensität) herab gemessen. Dazu mußte natürlich bei den leichten Elementen eine sehr viel größere Schichtlänge verwendet und sorgsam darauf geachtet werden, daß die Größe und Justierung der Platten auch für die größten Schichtlängen der Weite des Strahlenbündels an dieser Stelle entsprach. Dieser Punkt wurde wieder durch photographische Aufnahmen kontrolliert.

Die photographischen Aufnahmen ergaben, wie schon erwähnt, daß die Weite des Primärstrahlenbündels an der Stelle des Zählers gerade die Zählerlänge umfaßte. Um noch sicherzustellen, daß auch beim Einschalten der streuenden Folien nicht etwa Strahlen den Eisenschutz des Zählers trafen und von dort in den Zähler gestreut werden, wurden Streukurven mit und ohne Eisenschutz aufgenommen. Es konnte keinerlei Einfluß des Eisenpanzers festgestellt werden.

Der Zähler selbst wurde sorgfältig auf zuverlässiges Arbeiten geprüft. Die Proportionalität der Ausschläge mit der Intensität der Strahlung wurde innerhalb eines beträchtlichen Intensitätsbereichs durch Aufnahme von Abfallskurven von ThB + C sichergestellt. Daß auch bei sehr großer Ausschlagszahl keinerlei Nachwirkung zurückbleibt, wurde durch Heranbringen eines sehr starken Präparats bewiesen. Sobald das Präparat entfernt war, gab der Zähler stets die gleiche unveränderte Zahl natürlicher Ausschläge. Die Form des Abreißens der Ausschläge bei Verwendung eines Einfadenelektrometers wurde durch photographische Registrierung kontrolliert. Die Ausschläge zeigten stets einen sehr steilen, sehr rasch verlaufenden Anstieg und einen langsameren Abfall, der in etwa $^1/_{20}$ Sekunde erfolgte. Bei Verwendung des Verstärkersystems in Verbindung mit Telephonzähler war das Auflösungsvermögen noch größer.

Um noch die einzelnen Punkte der Kurven unabhängig vom Auflösungsvermögen der Apparatur zu machen, wurden die Messungen so eingerichtet, daß für jede Absorberdicke ungefähr die gleiche Zahl von Ausschlägen pro Zeiteinheit auftrat (durchschnittlich 40 pro Minute). Das konnte erreicht werden unter Benutzung des Umstandes, daß ThB + C in 10,6 Stunden zur Hälfte abfällt. Es wurden die Messungen mit großen Absorberdicken begonnen und allmählich zu immer kleineren Dicken übergegangen, so daß jede Meßreihe über einen Zeitraum von etwa 24 Stunden verteilt wurde.

Die von ThB + C + C'' ausgesandten γ-Strahlen wurden bei den endgültigen Versuchen durch 4 cm Blei gefiltert. Da das γ-Spektrum eine sehr intensive Linie (etwa 70% der gesamten γ-Energie) bei 4,7 X-E. besitzt und die nächste langwelligere Linie schon eine Wellenlänge von etwa 18 X-E. aufweist, ist bei einer Filterung durch 4 cm Pb praktisch sicher nur mehr die Linie von 4,7 X-E. vorhanden. Die Filter wurden meistens direkt vor die Strahlenquelle, also zwischen Quelle und Spalt eingeschaltet. Kontrollversuche mit den Filtern unmittelbar vor dem Zähler ergaben keine Unterschiede, wie es für eine monochromatische Strahlung zu erwarten ist. Die letztere Anordnung hat den Vorteil, daß

sie die Wirksamkeit der Primärstrahlung im Zähler erhöht. Denn jedes etwa in den dem Zähler zunächst gelegenen Bleischichten ausgelöste Elektron, das in den Zähler gelangt, wird vom Zähler auch angezeigt, während von den γ-Strahlen nur der in der Zählerwand absorbierte geringe Bruchteil gemessen wird. Wir haben aber, schon um den Vergleich mit den später zu besprechenden Messungen an RaC zu haben, auch für ThC'' die Filter vorzugsweise direkt hinter der Quelle verwendet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß für alle untersuchten Streusubstanzen die Dichte durch direkte Messungen überprüft wurde.

Meßergebnisse.

a) γ-Strahlen von ThC''. Der Gang der Messungen sei im folgenden kurz dargelegt. Das ThB + C + C''-Präparat wurde nach Entfernen aus dem Aktivierungsgefäß einige Stunden liegen gelassen, um sicher sein zu können, daß die einzelnen Produkte im radioaktiven Gleichgewicht sind. Die Stärke des Präparats wurde in einem geeichten γ-Elektroskop bestimmt und durch Aktivitätsmessungen vor Beginn und nach Beendigung jeder Meßreihe sichergestellt, daß der zeitliche Abfall mit der Zerfallskonstante von ThB erfolgte. Nachdem die Strahlenquelle in den Panzer eingebaut war, wurden die Absorptionsmessungen aus den oben bereits angeführten Gründen mit den größten Absorberdicken begonnen und zu immer kleineren übergegangen. Natürlich wurden alle Messungen auf den zeitlichen Abfall des ThB + C + C'' korrigiert. Da die hauptsächlich von der Höhenstrahlung herrührenden „natürlichen" Zählerausschläge bei den größeren Schichtdicken schon 30 bis 40% der gemessenen Strahlungsintensität ausmachten, mußte deren Anzahl sehr sorgfältig bestimmt werden, und es wurde daher nach der Aufnahme von je zwei Meßpunkten der Streukurven immer eine Messung dieser natürlichen Ausschläge eingeschaltet, indem der Spalt durch 36 cm Eisen abgedeckt wurde. Ihre Zahl erwies sich im allgemeinen als gut konstant über lange Zeiten. Sie betrug 16 pro Minute und wurde stets durch ebenso viele Zählungen belegt wie die einzelnen Meßpunkte.

Bei den ersten Messungen waren, da damals nur ThB-Präparate bis zu 4 mg Radiumäquivalent zur Verfügung standen, nur Filter bis zu 1 cm Pb verwendet worden; es ergab sich aber nachher, daß bei dieser Filterung noch geringe Mengen weicherer Strahlung hindurchgehen können. Dieser Umstand hat unsere ersten vorläufigen Messungen*, deren mittleren Fehler

* l. c.

wir ja noch zu $\pm 5\%$ angegeben hatten, in Aluminium und Silber etwas verfälscht, so daß die dort angegebenen Streukoeffizienten zu hoch sind.

Es wurden daher die definitiven Versuche stets mit 4 cm Bleifilterung durchgeführt. Wie gut exponentiell die Intensitätsabnahme mit wachsender Schichtdicke dann erfolgt, sei für ein ganz leichtes und für ein sehr schweres Element, nämlich für Magnesium und für Wolfram an den nachstehenden zwei Kurven gezeigt*. Jeder der Meßpunkte ist durch mindestens 1500 Zählungen belegt, einzelne sogar mit 5000. Als Ordinaten sind die Logarithmen der Intensität, als Abszissen die Schichtdicken in Zentimeter aufgetragen, wobei für Wolfram der Maßstab für die Abszisse viermal so groß gewählt ist, wie für Magnesium. Die Kurven zeigen einen rein exponentiellen Verlauf über den ganzen Meßbereich, der bei Magnesium

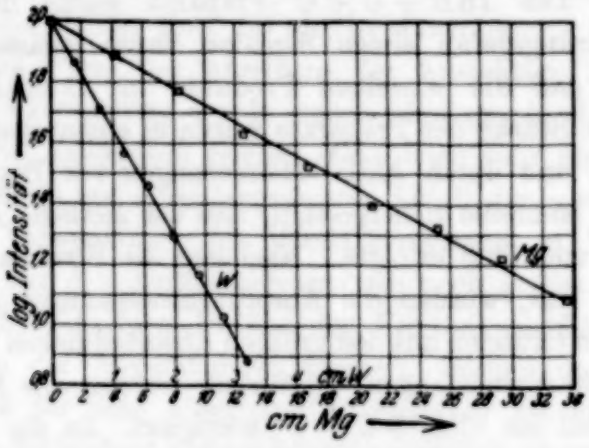


Fig. 3.

bis zu 11,8, bei Wolfram sogar bis zu 8% der bei der Absorptionsdicke Null vorhandenen Intensität herabreicht. Berücksichtigt man, daß die Bleifilterung die hier untersuchte harte γ-Strahlung schon auf 15% ihres Anfangswertes herabdrückt, so besagen die Kurven, daß jedenfalls bis zu 1% der Anfangsintensität diese Strahlung sich wie eine ganz monochromatische verhält und (nach Filterung durch 4 cm Blei) weder weichere, noch härtere Komponenten erkennen läßt.

Es wurde nun auf diese Weise der Streukoeffizient von C, O, Mg, Al, Si, Fe, Cu, Zn, Ag, Sn, W, Hg und Pb untersucht. Hierzu sind einige Bemerkungen zu machen. Alle Elemente wurden, abgesehen von O und Si in Form von sauber bearbeiteten Platten durchgemessen. Für die

* Für die kostenlose Herstellung und Überlassung der Wolframplatten sind wir der Osramgesellschaft und besonders Herrn Prof. Pirani zu großem Dank verpflichtet.

Messungen in C dienten Platten aus reiner Preßkohle, deren Dichte durch sorgfältige Auswägungen zu 1,5 bestimmt wurde. Für die Messung des Streukoeffizienten in Sauerstoff wurden sehr gut ausgebildete Einzelkristalle mit Parallelflächen von etwa $2 \times 4\,cm^2$ Größe und 1,5 cm Dicke von (durch Absorptionskohle) hoch gereinigtem Zucker verwendet, die wir der Freundlichkeit der Firma Pfeifer & Langen A. G., Elsdorf (Rheinland) verdanken. Da, wie im nachstehenden gezeigt werden wird, für C der theoretische Streukoeffizient erhalten wurde, konnte unter der berechtigten Annahme, daß auch dem Wasserstoff der theoretische Streukoeffizient zugehört, aus den Messungen für Zucker der Streukoeffizient für Sauerstoff pro Elektron entnommen werden. Von der Umrechnung pro Zentimeter ist aus begreiflichen Gründen abgesehen worden. Um den Streukoeffizienten für Silicium zu bestimmen, wurden selten schöne, ganz klare Quarzkristalle, wie sie für die Verarbeitung von optischen Prismen dienen, mit Lineardimensionen bis zu 20 cm durchgemessen, die uns die optische Firma B. Halle, Nachf., Berlin-Steglitz, dankenswerterweise geliehen hatte. Unter Zugrundelegung des für O erhaltenen Wertes wurden die Messungen entsprechend dem Sauerstoffgehalt des Quarzes korrigiert und auf diese Weise der Streukoeffizient für Silicium gewonnen. Natürlich verlangen diese Bestimmungen, die auf Differenzmessungen beruhen, eine erhöhte Genauigkeit für die einzelnen Komponenten, um im schließlichen Ergebnis ungefähr dieselbe Genauigkeit zu haben, wie sie bei den direkten Messungen für Elemente erzielt wurden. Daher wurde die Meßkurve für Zucker besonders stark belegt. Für die Untersuchung des Magnesiums wurde „Elektronmetall" der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Bitterfeld, verwendet. Da dieses nach den Angaben der Firma durchschnittlich 95% (Gew.-%) Mg und 5% Verunreinigung, vor allem Al und Zn, enthält, war, um eine genaue Umrechnung auf das Magnesium durchführen zu können, eine quantitative Analyse des von uns verwendeten Materials notwendig. Diese mühevolle Analyse hat die Firma auf unsere Bitte in ihren Laboratorien ausführen lassen, und wir sind ihr dafür zu besonderem Dank verpflichtet.

Im folgenden sind die erhaltenen Resultate in der Tabelle 1 bzw. in Kurven zusammengestellt.

In der Tabelle 1 ist in der ersten Kolumne das untersuchte Element angeführt, in der zweiten der direkt gemessene Streukoeffizient pro Zentimeter Schichtdicke. Die dritte Kolumne gibt die Zahl n der pro Kubikzentimeter vorhandenen (äußeren) Elektronen an, die vierte, den aus den

beobachteten Werten σ abgeleiteten Streukoeffizienten pro Elektron $\sigma_e = \sigma/n$. Die Bedeutung der Kolumne 5 wird später besprochen werden.

Tabelle 1.

Element	σ [cm^{-1}]	$n/\text{cm}^3 \cdot 10^{-23}$	$\sigma_e \cdot 10^{25}$	$\sigma_K \cdot 10^{25}$
6 C	0,0554	4,54	1,220	~ 0
8 O	—	—	1,259	0,19
12 Mg	0,0654	5,20	1,257	0,26
13 Al	0,1043	7,89	1,322	1,13
14 Si	0,0929	6,95	1,336	1,41
26 Fe	0,294	21,53	1,366	3,41
29 Cu	0,340	24,69	1,377	4,12
30 Zn	0,275	19,85	1,386	4,53
47 Ag	0,425	27,72	1,532	14,0
50 Sn	0,295	18,58	1,588	17,6
74 W	0,801	46,55	1,719	35,8
80 Hg	0,568	32,85	1,729	39,5
82 Pb	0,474	27,19	1,743	41,7

Nach der Formel von Klein und Nishina müßte σ_e für alle Materialien denselben konstanten Wert besitzen, der sich unter Zugrundelegung der Wellenlänge $\lambda = 4{,}7$ X-E. zu $\sigma_e = 1{,}235 \cdot 10^{-25}$ ergibt.

Die Tabelle läßt sehr deutlich erkennen, daß nur der für C erhaltene Wert mit dem Wert von Klein und Nishina übereinstimmt, während alle anderen Elemente höhere Werte aufweisen und die Abweichung mit wachsender Kernladungszahl ansteigt. Für Pb beträgt die Abweichung bereits 41%. Die Genauigkeit der angeführten Werte ist sicher nicht zu hoch geschätzt, wenn wir den mittleren Fehler mit 2% bewerten.

Noch anschaulicher sind diese Verhältnisse aus der Fig. 4 zu entnehmen, die für verschiedene Elemente die gesamte aufgenommene Streukurve wiedergeben. Als Ordinaten sind die Logarithmen der Intensitäten aufgetragen, als Abszissen die Dicken der streuenden Schicht, umgerechnet auf die Zahl der jeweils wirksamen äußeren Elektronen. Jeder Meßpunkt ist durch mindestens 1500 Zählungen gewonnen; der in der Al-Kurve durch Umrandung hervorgehobene Punkt wurde mit 5000 Zählungen belegt.

Würde die Formel von Klein und Nishina gelten, so müßten die Meßpunkte für alle Elemente auf derselben Geraden liegen, nämlich auf der durch die Formel bestimmten und in der Figur besonders kenntlich gemachten. In Wirklichkeit fallen in Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle 1 nur die Meßpunkte für C praktisch auf diese Gerade. Die Gerade für C selbst ist übersichtshalber nicht eingezeichnet. Der Kurvenmaßstab ist absichtlich so gewählt, daß die Abweichungen (auch die statistischen) möglichst vergrößert erscheinen. Die tatsächliche mittlere

Abweichung z. B. der C-Kurve von der Klein-Nishina-Kurve beträgt nur 1,4%, die Abweichung der Zn-Kurve knapp 14% usw.

Bevor auf eine nähere Diskussion dieser Resultate eingegangen wird, seien noch die Messungen für die γ-Strahlen von Radium besprochen.

b) γ-Strahlen von Ra C. Es wurden auch für die γ-Strahlen von Ra C mit der gleichen Versuchsanordnung Streuungsmessungen durchgeführt. Die dazu verwendeten Präparate waren kleine mit Radium gefüllte zugeschmolzene Röhrchen von 10 mg bzw. 20 mg Stärke, die genau wie die Thoriumpräparate in den Panzer eingebaut und deren Strahlung durch

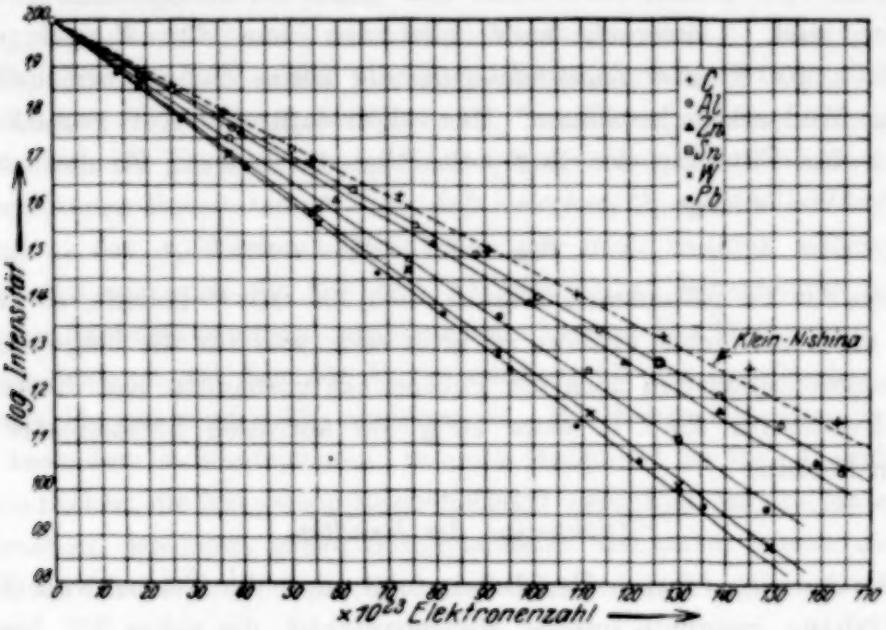


Fig. 4.

4 cm Pb (zwischen Präparat und Spalt) gefiltert wurden. Man mißt also sicher nur die harten Strahlen von Ra C, aber ebenso sicher hat man es hier nicht mit einer monochromatischen Strahlung zu tun. Denn wie schon in der Einleitung erwähnt, besitzt Ra C ein sehr linienreiches Spektrum, das besonders im Gebiet von 8,9 X-E. bis zu 5,6 X-E. mehrere Linien starker Intensität aufweist.

Es wurde die Streuung in C, Al und Pb gemessen. Die erhaltenen Streukoeffizienten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Hier sind die

Tabelle 2.

Element	σ [cm^{-1}]	$\sigma_e \cdot 10^{25}$
C	0,0695	1,53
Al	0,121	1,53
Pb	0,543	1,996

σ_a-Werte für C und Al dieselben, der Wert für Pb ist wieder erheblich größer. Ferner zeigt ein Vergleich mit Tabelle 1, daß für gleiche Elemente die σ_a-Werte der Ra C-γ-Strahlen durchweg größer sind als für die unter gleichen Bedingungen gemessene Th C''-γ-Strahlung. Die mittlere „effektive" Wellenlänge der Ra C-γ-Strahlung, gefiltert durch 4 cm Pb, muß also erheblich größer sein als 4,7 X-E. Sie läßt sich direkt berechnen auf Grund folgender, wohl sicher berechtigten Überlegung. Für C gilt noch bei 4,7 X-E. die Formel von Klein und Nishina, also muß sie auch für die mittlere effektive Wellenlänge der durch 4 cm Pb gefilterten Ra C-γ-Strahlung gelten, da Photoeffekte an C auch hier schon als ausgeschlossen zu betrachten sind. Demnach kann man aus dem für C gefundenen $\sigma_a = 1{,}58 \cdot 10^{-25}$ unter Zugrundelegung der Klein-Nishina-Formel die zugehörige Wellenlänge berechnen. Man erhält dafür den Wert von 6,7 X-E. Also ist bei Filterung der Ra C-γ-Strahlen durch 4 cm Pb die mittlere effektive Wellenlänge

$$\lambda_{\text{eff}} = 6{,}7 \text{ X-E.}$$

Was den für Pb gefundenen Wert $\sigma_a = 1{,}996 \cdot 10^{-25}$ betrifft, so könnte dieser noch um einige Prozent zu hoch sein, weil für die langwelligeren Strahlungskomponenten noch ein Photoeffekt vorhanden sein dürfte, der beispielsweise für 8,9 X-E. etwa 10% des normalen Streueffektes ausmachen könnte.

Diskussion der Resultate.

Aus den angeführten Resultaten folgt, daß die Formel von Klein und Nishina innerhalb unserer Meßgenauigkeit, die sicher 2% beträgt, für die Wellenlänge der Th C''-γ-Strahlen von $\lambda = 4{,}7$ X-E. nur bis zum Kohlenstoff erfüllt ist. Der Sauerstoff zeigt schon einen etwas höheren Wert, wobei wir aber bei der Geringfügigkeit der Abweichung nicht behaupten wollen, daß sie ganz sicher gestellt ist. Dasselbe gilt für Mg. Die Abweichung steigt für schwerere Elemente bis zu 40% des theoretischen Wertes ($\sigma_a = 1{,}235 \cdot 10^{-25}$) an.

Für eine „mittlere effektive" Wellenlänge von $\lambda = 6{,}7$ X-E. der Ra C-γ-Strahlen ist σ_a mindestens bis zum Aluminium konstant und zeigt für Pb schon eine Abweichung nach größeren Zahlen, die etwa 30% betragen dürfte. Eine exakte Angabe der Abweichung ist hier nicht möglich, weil bei der Inhomogenität der Ra C-γ-Strahlen der Einfluß eines etwa noch vorhandenen Photoeffektes nicht sicher abzuschätzen ist. Er dürfte aber für Pb im ganzen höchstens etwa 10% des gemessenen Streukoeffizienten ausmachen. Das wird schon dadurch bewiesen, daß die

Abweichungen vom Klein-Nishina-Wert für RaC geringer sind als für ThC''.

Jedenfalls scheint es so, als ob die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel bei um so leichteren Elementen eintritt, je kürzer die untersuchte Wellenlänge ist. Denn während für 4,7 X-E. der Streukoeffizient pro Elektron für Al schon um 7,5% größer ist als für C, ist er bei einer mittleren Wellenlänge von 6,7 X-E. für Al und C noch genau gleich. Diese Tatsache beweist, daß die Abweichung vom theoretischen Wert nicht durch Photoeffekt bedingt sein kann. Natürlich ist es von Interesse, auch für diese Wellenlänge festzustellen, bei welchem Element ein Anwachsen von σ_e eben merkbar wird. Derartige Messungen sind im Gange.

Für $\lambda = 4{,}7$ X-E. ergibt C und vielleicht auch noch O und Mg den theoretischen Wert von $\sigma_e = 1{,}235 \cdot 10^{-25}$. Die σ_e-Werte steigen dann mit wachsender Kernladungszahl immer weiter an. Das auffallendste an den erhaltenen Resultaten ist aber, daß zwischen Mg und Al ein deutlicher Sprung in den σ_e-Werten auftritt, den wir noch dadurch sichergestellt haben, daß wir auch für das dem Al unmittelbar benachbarte Silicium die ganze Streukurve genau durchgemessen haben. Der Wert von σ_e für Si ist fast identisch mit dem für Al, während σ_e für das unmittelbar voranstehende Mg um rund 5,5% niedriger ist. Wir haben, um diese Tatsache noch besonders zu kontrollieren, je einen Meßpunkt für Mg, Al und Si bei solchen Dicken, die fast genau gleichen Elektronenzahlen der drei Materialien entsprachen, besonders genau durchgemessen und dabei wieder die nahe Gleichheit für Al und Si und den erheblich niedrigeren Wert für Mg bestätigt.

Wir schließen hieraus, daß für genügend kleine Wellenlängen, der Streuprozeß nicht mehr völlig durch die Klein-Nishina-Formel erfaßt wird. Da aber an der Richtigkeit dieser Formel für freie Elektronen nicht zu zweifeln ist, da ferner für die untersuchte Wellenlänge alle Elektronen bis zu sehr kleinen Streuwinkeln herab als frei zu betrachten sind, und auch etwaige Debyesche Interferenzprozesse* keinen merklichen Einfluß haben können, muß die Abweichung von einem neuen bisher nicht in Betracht gezogenen Faktor herrühren. Es scheint uns das Naheliegendste, anzunehmen, daß die zusätzliche Streuung von den Atomkernen herrührt, wobei dann gefolgert werden muß, daß die Atomkerne um so stärker streuen, je schwerer sie sind. Außerdem ist für die Wellenlänge von $\lambda = 4{,}7$ X-E. beim Al ein sprungweises Ansteigen dieser Kernstreuung vorhanden.

* P. Debye, Phys. ZS. **28**, 135, 1927.

Diese Verhältnisse werden durch die Fig. 5 anschaulich gemacht. Als Abszisse sind die Ordnungszahlen Z der Elemente, als Ordinate die vom Kern herrührende Zusatzstreuung σ_K aufgetragen. Diese Zusatzstreuung darf natürlich nicht einfach als die Abweichung des σ_e gegenüber dem theoretischen Wert definiert werden, da ja bei den verschiedenen Elementen zu *einem* Kern eine verschiedene Anzahl von Elektronen gehört. Die Größe σ_K, also der Streukoeffizient pro Atomkern ist, wie leicht verständlich, durch die Beziehung gegeben:

$$\sigma_K = Z(\sigma - \sigma_{th})$$

wenn Z die Ordnungszahl des Elements, σ_e den tatsächlich pro Elektron beobachteten Wert und σ_{th} den aus der Formel berechneten konstanten

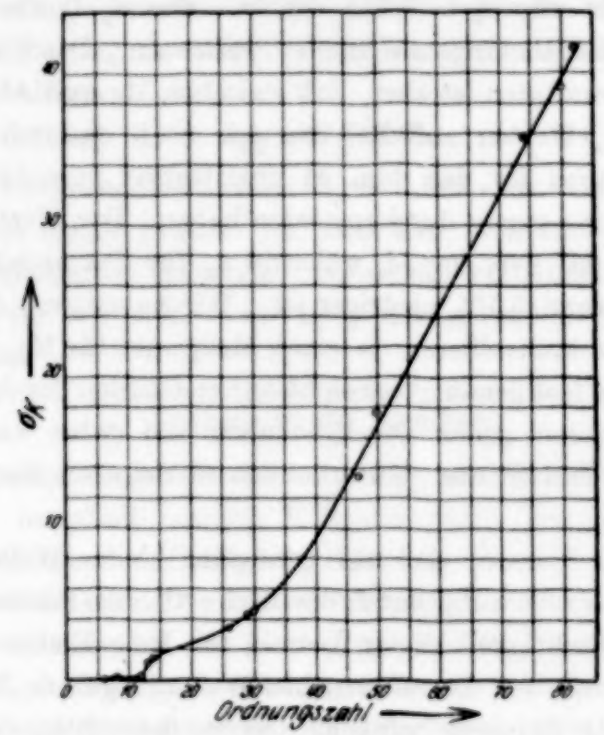


Fig. 5.

Wert von $1{,}235 \cdot 10^{-25}$ bedeutet. Natürlich können diese σ_K-Werte keine große absolute Genauigkeit besitzen, da sie besonders bei den leichten Elementen aus der Differenz zweier nicht sehr verschiedener Zahlen, die mit einer relativ großen Zahl multipliziert wird, gewonnen sind. Aber der allgemeine Kurvenverlauf und der Sprung bei Al ist wohl sicher richtig.

Die so berechneten Werte von σ_K sind in der Tabelle 1, Spalte 5 angeführt und wie schon erwähnt, in der Fig. 5 als Ordinaten eingetragen. Die Kurve läßt sehr deutlich den geschilderten Verlauf der Streuung mit

der Unstetigkeit beim Al erkennen. Der Wert σ_K zeigt zwischen C und Mg ein leichtes Ansteigen, springt beim Al auf das Vierfache des Wertes für Mg und steigt dann bis zum Pb anscheinend kontinuierlich an. Der so definierte Kernstreukoeffizient σ_K ist für Aluminium schon etwas größer als der (theoretische) Streukoeffizient pro Elektron und erreicht für den Bleiatomkern fast das 30fache dieses Wertes. Allerdings wird der Streukoeffizient pro Bleiatom dadurch nur um etwa 30% seines nach der Klein-Nishina-Formel zu erwartenden Wertes erhöht. D. h. von drei durch ein Bleiatom gestreuten Quanten der Wellenlänge $\lambda = 4{,}7$ X-E. sind rund zwei Quanten durch die äußeren Elektronen und ein Quant durch den Kern gestreut. Der Verlauf der Kurve wird prinzipiell nicht geändert, wenn man als Abszisse statt der Kernladungszahl Z etwa die Atomgewichte

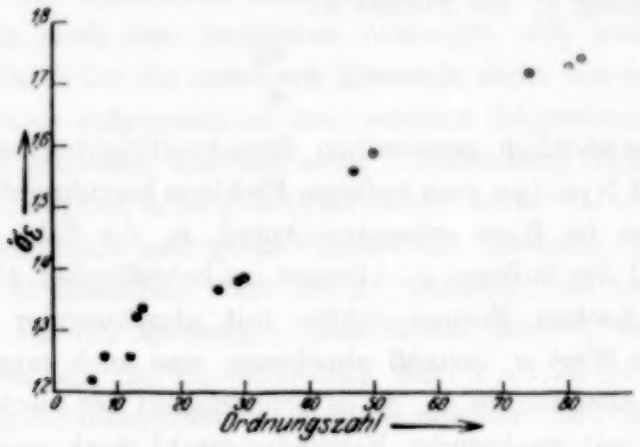


Fig. 6.

aufträgt. Dagegen zeigen die Streukoeffizienten pro Elektron als Funktion der Kernladungszahl aufgetragen, wie es in Fig. 6 geschehen ist, keinen so glatten Verlauf.

Es scheint also, als ob es ganz sinnvoll ist, dem Kern ein bestimmtes Streuvermögen zuzuschreiben. Die Wellenlänge von 4,7 X-E. ist noch als groß gegen die Kerndimensionen zu betrachten, und es ist daher zu erwarten, daß diese Kernstreuung kugelsymmetrisch verteilt ist. C. Y. Chao hat inzwischen eine Untersuchung der Intensitätsverteilung dieser zusätzlichen Streuung in Abhängigkeit vom Winkel unternommen und innerhalb der Meßgenauigkeit keine Winkelabhängigkeit gefunden*.

Der Sprung von σ_e oder auch σ_K beim Aluminium scheint durch einen andersartigen Vorgang bedingt zu sein als das allmähliche Ansteigen mit steigender Ordnungszahl. Ob es sich hierbei um eine Anregung einer Frequenz

* C. Y. Chao, Phys. Rev. **36**, 1519, 1930.

des Aluminiumkerns handelt oder um einen sonstigen selektiven Effekt (Zertrümmerung) muß unentschieden gelassen werden. Aus der Größe des Wertes für σ_K beim Aluminium wäre zu folgern, daß bei der hier untersuchten Wellenlänge von etwa zehn durch ein Aluminiumatom gestreuten Quanten eines einen solchen selektiven Kerneffekt hervorruft.

G. Beck* hat in einer kürzlich erschienenen Notiz versucht, eine theoretische Erklärung für die hier beschriebenen Resultate zu geben. Er geht dabei von der Annahme aus, daß die α-Teilchen, aus denen sich die Atomkerne aufbauen, bei kurzwelligen γ-Strahlen eine kohärente Streustrahlung liefern, die sich unter Zugrundelegung der gewöhnlichen Dispersionsformeln berechnen läßt.

Beck leitet unter dieser Annahme für die pro äußeres Elektron sich ergebende Streuung σ_e die Formel ab:

$$\sigma_e = \sigma_{th} + \frac{n_\alpha^2}{n_e}\,\sigma_\alpha,$$

wenn σ_e den tatsächlich gemessenen Streukoeffizienten, σ_{th} wieder den nach Klein und Nishina vom äußeren Elektron herrührenden, σ_α den von einem α-Teilchen im Kern erzeugten Anteil, n_α die Zahl der α-Teilchen und n_e die Zahl der äußeren Elektronen im betreffenden Atom bedeuten. Nach der Beckschen Formel müßte mit abnehmender Ordnungszahl der beobachtete Wert σ_e schnell abnehmen, was auch tatsächlich erfüllt ist. Außerdem aber müßte σ_α, da es proportional der vierten Potenz des Kernradius ist, mit wachsender Kernladungszahl stark anwachsen. Tatsächlich aber findet man, wenn man die hier erhaltenen Werte für σ_e in die Becksche Formel einsetzt, daß σ_α mit wachsender Kernladungszahl abnimmt. Hier stimmt also schon der qualitative Gang nicht mit der Beckschen Theorie. Außerdem berechnet sich für die leichteren Elemente wie etwa Silicium, nach Beck, wenn man für den Kernradius $5 \cdot 10^{-13}$ cm ansetzt, σ_α zu etwa $2 \cdot 10^{-29}$, während unsere Messungen dafür einen Wert von $3 \cdot 10^{-27}$ ergeben, also einen etwa hundertmal größeren Wert. Es scheint demnach, daß die Beckschen Überlegungen den tatsächlichen Prozeß nicht richtig erfassen. Vielleicht müßte man die Kernelektronen für die zusätzliche Streuung heranziehen. Es scheint uns aber das experimentelle Material noch nicht auszureichen, um diese Frage zu entscheiden.

Schließlich sei noch folgendes betont. Es ist mehrfach die Möglichkeit einer selektiven Kernabsorption für die γ-Strahlen von ThC″ in Pb_{208} diskutiert worden, weil es ja heute sicher steht, daß diese γ-Strahlen von

* G. Beck, Naturwiss. **18**, 896, 1930.

dem aus ThC″ durch β-Abspaltung entstehenden angeregten Atomkern des Pb_{208} emittiert werden. Der normale Kern sollte also die Fähigkeit besitzen, eine oder mehrere dieser emittierten γ-Strahlen zu absorbieren. Der stetige Verlauf der σ_K-Kurve zwischen Wolfram und Blei spricht dafür, daß die untersuchte γ-Strahlung im $Blei_{208}$, das ja nach Aston die Hauptkomponente des gewöhnlichen Bleies bildet, keine nachweisbare selektive Absorption erfährt.

Wie schon eingangs erwähnt, sind fast gleichzeitig mit unserer ersten Veröffentlichung zwei andere Mitteilungen erschienen, die sich mit der Prüfung der Klein-Nishina-Formel für dieselbe γ-Strahlung beschäftigen. C. Y. Chao* hat die durch 4 cm Pb gefilterte Strahlung (als Strahlenquelle diente Radiothor) in H_2O, Al, Cu, Zn, Sn und Pb streuen lassen, und die von ihm nach der Ionisationsmethode erhaltenen Streukoeffizienten pro Elektron zeigen auch ein deutliches Ansteigen mit wachsender Kernladungszahl. Da er für die einzelnen Elemente nicht wie wir, vollständige Absorptionskurven aufgenommen hat, sondern (abgesehen vom Pb) nur je einen Punkt gemessen hat und seine Ausblendung weniger scharf war wie die unsrige, dürften seine absoluten Zahlenwerte, die von den unsrigen etwas abweichen, keine sehr große Genauigkeit besitzen. So findet er für H_2O und für Al denselben Wert für σ_e, nämlich 1,30 bzw. $1{,}31 \cdot 10^{-25}$, während nach unseren Messungen diese Werte um 6% verschieden sind. Dagegen stimmt sein für Pb erhaltener Wert σ_e $1{,}75 \cdot 10^{-25}$, für den er eine vollständige Absorptionskurve durchgemessen und zur Bestimmung das Ende dieser Kurve verwendet hat, sehr gut mit dem von uns gewonnenen $\sigma_e = 1{,}74 \cdot 10^{-25}$. Allerdings entspricht der Verlauf der Absorptionskurve in Pb von Chao nicht unseren Befunden. Chao findet, daß nach Filterung der Strahlung durch 1,36 cm Pb der Absorptionskoeffizient noch den Wert von 0,565 cm^{-1} hat und erst zwischen 5,5 und 6,8 cm absorbierender Dicke den Wert 0,477 cm^{-1} erreicht. Nach unseren Messungen ist sicher zwischen 1 und 2 cm Absorberdicke kein merklicher Unterschied gegenüber den Werten für größere Dicken festzustellen.

Dies ist sehr klar aus der Fig. 7 zu erkennen, in die zwei Meßreihen für Pb eingetragen sind, deren eine bei Filterung der Strahlen durch 1 cm Pb, die andere bei Filterung durch 4 cm Pb aufgenommen wurde. Für die erstere Messung (⊙) entspricht also z. B. der Punkt der Kurve bei der Abszisse 2 einer tatsächlichen Absorption in 2 cm Pb, während für die zweite Meßreihe (⊡) der Punkt mit derselben Abszisse einer tat-

* l. c.

sächlichen Absorption von 6 cm entspricht. Die beiden Meßreihen liegen, wie man sieht, jenseits von 1 cm Absorberdicke auf derselben Kurve, obwohl die zugehörigen Abszissenwerte Dicken entsprechen, die um 4 cm Blei verschieden sind. Das abweichende Resultat von Chao könnte vielleicht daher rühren, daß er nicht wie wir ThB + C, sondern Radiothor als Strahlenquelle verwendet hat und dieses möglicherweise nicht ganz frei von Mesothor war und so noch weichere Strahlungsanteile enthielt.

Die zweite, ebenfalls schon erwähnte Arbeit von G. T. P. Tarrent* gibt gleichfalls Absolutmessungen der Streukoeffizienten in verschiedenen Elementen für dieselbe γ-Strahlung von 4,7 X-E. Auch hier ist für jedes Element nur eine einzige Absorberdicke gemessen worden, die so gewählt war, daß etwa 33% der Anfangsintensität darin absorbiert wurden. Aus unserer Fig. 4 ist leicht zu ersehen, daß die Kurven für die verschiedenen Elemente bei einer Absorption von 33% außer bei den schwersten Elementen noch kaum verschieden sind. Tarrant fand im Gegensatz zu unseren Resultaten, daß z. B. C und Zn denselben Streukoeffizienten pro Elektron haben, der ungefähr dem Klein-Nishina-Wert entspricht, und daß zwischen C und Zn liegende Elemente erheblich größere Streukoeffizienten besitzen sollen. Da aber Tarrant in einer seiner Arbeit bei der Korrektur angefügten Note mitteilt, daß er in neueren mit einer anderen Versuchsanordnung wiederholten Messungen diesen unregelmäßigen Gang von σ_a als Funktion der Ordnungszahl Z nicht wieder gefunden habe, erübrigt sich die Diskussion dieser Resultate. Für die schweren Elemente, etwa vom Ag ab, hat auch er größere Werte für σ_a erhalten als der Formel von Klein und Nishina entspricht.

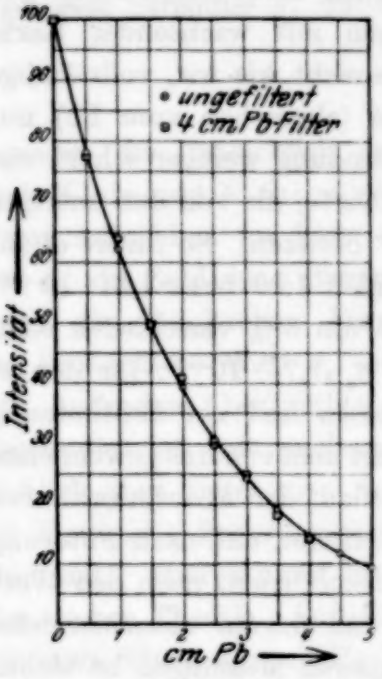


Fig. 7.

Schließlich ist noch eine Untersuchung von J. C. Jacobsen** zu erwähnen, die eben als kurze Mitteilung in den Naturwissenschaften erschienen ist und die Klein-Nishina-Formel für die durch 4 cm Pb gefilterten γ-Strahlen von RaC einer Prüfung unterzieht. Die Methode beruht darauf,

* l. c.

** J. C. Jacobsen, Naturwissensch. **18**, 951, 1930.

daß Lösungen von Schwermetallen bzw. flüssige chemische Verbindungen in ihrem Streuvermögen mit dem Streuvermögen von Salpetersäure verglichen werden. Die durchgegangene Strahlung als Funktion der pro Kubikzentimeter wirksamen Elektronen liegt auf einer stetigen Kurve, woraus der Verfasser schließt, „daß die Schwächung der Strahlung eindeutig durch die Zahl der Elektronen bestimmt wird".

Wir glauben aber, daß die von Jacobsen benutzte Methode nicht sehr geeignet ist, die Frage zu entscheiden. Erstens ist die Verwendung von RaC aus den früher angegebenen Gründen nicht günstig. Außerdem ist nach unseren Messungen schon zu erwarten, daß von den von Jacobsen untersuchten Elementen nur Ag und Pb eine Abweichung von der Klein-Nishina-Formel ergeben können, und tatsächlich findet er für diese zwei Elemente Abweichungen. Unser Hauptbedenken richtet sich aber gegen seine Methode. Denn da er für die schweren Elemente, z. B. für Pb, eine $Pb(NO_3)_2$-Lösung verwendet, läßt sich leicht errechnen, daß selbst bei seiner konzentriertesten Bleilösung vom spezifischen Gewicht 1,401 auf 100 streuende Elektronen 83 von H, O und N herrühren und nur 17 vom Pb, so daß, wenn σ_e für Pb z. B. um 40% höher ist als für die leichten Elemente, das in der Streumessung von Jacobsen nur 6,5% Erhöhung bedingen würde, was vermutlich sehr nahe an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt.

Im Zusammenhang hiermit möchten wir noch erwähnen, daß die von uns für RaC-γ-Strahlen gefundenen Streukoeffizienten für C, Al und Pb in guter Übereinstimmung mit den alten Bestimmungen von Kohlrausch* stehen. Die unter gleicher Filterung durch 4 cm Pb von Kohlrausch erhaltenen σ_e-Werte zeigen auch für hohe Ordnungszahlen ein deutliches Anwachsen und für Pb errechnet sich aus den Kohlrauschschen Messungen der Wert $\sigma_e = 1{,}97$, mit dem sich unser Wert von 1,996 ausgezeichnet deckt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es werden mit einer Anordnung, die ein sehr gut paralleles Strahlenbündel auszublenden gestattet (räumlicher Halbwinkel 38 Minuten), Absolutmessungen des Streuungskoeffizienten, der durch 4 cm Pb gefilterten γ-Strahlen von ThC'' mit der einheitlichen Wellenlänge $\lambda = 4{,}7$ X-E. in C, O, Mg, Al, Si, Fe, Cu, Zn, Ag, Sn, W, Hg und Pb ausgeführt.

Ebenso wird die Streuung der durch 4 cm Pb gefilterten (nicht homogenen) RaC-γ-Strahlen in C, Al und Pb bestimmt.

---

* K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **126**, 887. 1917.

2. Für $\lambda = 4{,}7$ X-E. entsprechen die pro Elektron erhaltenen Streukoeffizienten σ_e nur für C dem aus der Formel von Klein und Nishina berechneten Wert von $1{,}235 \cdot 10^{-25}$. Die Werte für O und Mg sind um 2% höher, was aber nur gerade außerhalb unserer Meßgenauigkeit liegt. Der Wert für Al ist 7% höher als der theoretische und die σ_e-Werte steigen von da ab mit wachsender Kernladungszahl kontinuierlich an und erreichen beim Pb den Wert von $1{,}743 \cdot 10^{-25}$.

3. Zwischen Mg ($Z = 12$) und Al ($Z = 13$) scheint ein sprungweises Ansteigen des Streukoeffizienten stattzufinden, das einem anderen Prozeß als dem kontinuierlichen Zuwachs mit wachsender Ordnungszahl zugeschrieben werden müßte.

4. Für RaC ist der für C und Al erhaltene Streukoeffizient identisch ($\sigma_e = 1{,}53 \cdot 10^{-25}$) und dürfte wohl dem theoretischen Wert entsprechen. Unter dieser Annahme berechnet sich die mittlere Wellenlänge der durch 4 cm Pb gefilterten RaC-γ-Strahlung zu 6,7 X-E. Für Pb wurde $\sigma_e = 1{,}996 \cdot 10^{-25}$ gefunden, wobei höchstens 10% dieses Wertes einem Photoeffekt der vorhandenen langwelligeren Linien zuzuschreiben sein dürfte.

5. Daß es sich bei der mit steigender Ordnungszahl wachsenden Abweichung vom theoretischen Wert nicht um etwa noch vorhandene Photoeffekte handelt, sieht man daraus, daß für $\lambda = 4{,}7$ X-E. die Abweichung bereits beim Al deutlich vorhanden ist, während bei der mittleren Wellenlänge von $\lambda = 6{,}7$ X-E. Al und C keinen Unterschied ergeben. Außerdem ist der Unterschied zwischen Pb und C für die kürzere Wellenlänge größer als für die längere.

6. Es liegt nahe, diese zusätzliche Streuung dem Kern selbst zuzuschreiben. Trägt man die für $\lambda = 4{,}7$ X-E. (pro Atom) auf den Kern entfallende Streuung als Funktion der Ordnungszahl auf, so erhält man, abgesehen vom Sprung beim Al, eine mit wachsender Ordnungszahl kontinuierlich ansteigende Kurve.

7. Der glatte Verlauf dieser Kurve zwischen W und Pb zeigt, daß die ThC''-γ-Strahlung, die in Wirklichkeit von dem angeregten Atomkern Pb_{208} (Umwandlungsprodukt des ThC'') ausgesendet wird, keine innerhalb unserer Meßgenauigkeit nachweisbare selektive Absorption in dem normalen Atomkern von Pb_{208} erfährt.

Der eine von uns dankt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

Über die Intensitätsverteilung im Hg-Triplett $2\,^3S_1 - 2\,^3P_{0,1,2}$ und die mittlere Leuchtdauer der Triplettkomponenten.

Von **R. Frisch** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1930.)

Im durch Elektronenstoß angeregten Hg-Dampf wird durch Einstrahlung der Linien 5461 bzw. 4047 Å die Fluoreszenzemission des sichtbaren Hg-Tripletts $2\,^3S_1 \rightarrow 2\,^3P_{0,1,2}$ hervorgerufen. Die relative Intensität der drei Linien des Tripletts ist unabhängig davon, ob die grüne oder die violette Komponente zur Anregung verwandt wird. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die von Randall beobachtete Ungleichheit in der Lebensdauer der drei aus demselben oberen Zustand $2\,^3S_1$ stammenden Linien nicht mit Hilfe der Hyperfeinstruktur dieses Zustandes erklärt werden kann.

Vor einiger Zeit hat Randall* Messungen über die mittlere Leuchtdauer τ der drei Linien 5461, 4358 und 4047 Å ($2\,^3S_1 - 2\,^3P_2$, $2\,^3S_1 - 2\,^3P_1$ und $2\,^3S_1 - 2\,^3P_0$) des Quecksilberbogenspektrums veröffentlicht, denen gemäß die grüne Linie etwa viermal so langsam abklingt als die blaue und die violette. Er erhält für

Å . . .	5461	4358	4047
τ . . .	$2{,}37 \cdot 10^{-7}$	$5{,}75 \cdot 10^{-8}$	$5{,}75 \cdot 10^{-8}$ sec

während z. B. W. Wien nach der Kanalstrahlenmethode für 4358 Å $\tau = 1{,}82 \cdot 10^{-8}$ sec gefunden hat. Die Ungleichheit der τ-Werte für die Linien eines Tripletts glaubt Randall am einfachsten dadurch erklären zu können, daß er annimmt, die einzelnen Komponenten stammen nicht aus dem gleichen oberen Anregungszustand $2\,^3S_1$, sondern aus verschiedenen von der „Hyperfeinstruktur" herrührenden Teilniveaus dieses Anregungszustandes. Da Randall weiter angibt, seine Meßgenauigkeit reiche aus, um mit Sicherheit nachzuweisen, ob die Abklingungskurve einer Linie durch Superposition zweier e-Funktionen (entsprechend zwei τ-Werten) darzustellen sei, sofern bei gleicher Intensität die beiden τ-Werte sich um mindestens 30% unterschieden oder sofern bei sehr verschiedener Größe von τ die Intensität der einen Komponente mindestens 10% von derjenigen der anderen erreicht, und da beides nach den von ihm erhaltenen Kurven nicht der Fall ist, müßte das Hyperfeinstrukturschema für die in Frage stehenden Triplettübergänge prinzipiell von der in Fig. 1 skizzierten Form sein, wobei die Hyperfeinstruktur der P-Niveaus als unter diesen Um-

* R. H. Randall, Phys. Rev. (2) **35**, 1161, 1930.

ständen unwesentlich in der Zeichnung weggelassen wurde. Man sieht ohne weiteres, daß in diesem und nur in diesem Falle $\tau_1 = \tau_2$ von τ_3 sich beliebig unterscheiden kann. Wir möchten hier nicht näher auf den Umstand eingehen, daß ein Hyperfeinstrukturschema dieses Typus für das Hg-Triplett fast sicher nicht in Frage kommen kann; denn wenn auch die Hyperfeinstruktur der Hg-Linien noch nicht vollkommen analysiert worden ist, so kann man doch sicher annehmen, daß das Schema nicht grundsätzlich verschieden sein wird von dem für andere Triplettspektren (etwa Cd) von Schüler und Brück* aufgestellten, von dem wir einen Fall in Fig. 2 abdrucken; wohl werden auch hier die einzelnen Triplettlinien aus den Hyperfeinstrukturniveaus des $2\,S$-Zustandes nicht ganz gleichmäßig gespeist, doch sind die Unterschiede, die hieraus möglicherweise für die Leuchtdauern resultieren könnten, bei weitem nicht so extrem, außerdem müßte sich aber auf alle Fälle jede der Abklingungskurven durch eine

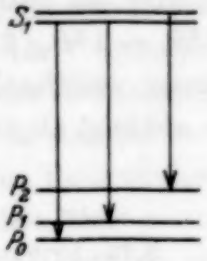


Fig. 1.

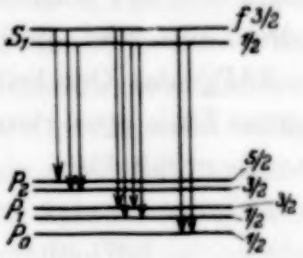


Fig. 2.

Superposition mehrerer, und zwar immer derselben e-Funktionen darstellen lassen, und nur der relative Anteil der einzelnen e-Funktionen könnte für jede der drei Linien als Ganzes ein anderer sein.

Soll aber eine Ungleichheit in der Nachleuchtdauer der Linien eines Tripletts überhaupt in der geschilderten Weise gedeutet werden können, so ergibt sich daraus eine weitere Folgerung, die leicht experimentell zu prüfen ist. Beschränken wir uns zunächst der Einfachheit halber auf den Grenzfall der Fig. 1, so sieht man, daß, wenn man Hg-Dampf, der durch geeignete Mittel eine größere Anzahl von Atomen im $2\,P_2$- und $2\,P_0$-Zustand enthält, durch Einstrahlung der Linien 5461 oder 4047 Å zur Fluoreszenz anregt, im einen Falle nur die grüne, im anderen nur die blaue und violette Linie des Tripletts in der Reemission auftreten kann. Sind die Verhältnisse weniger extrem als in Fig. 1, d. h. gibt es nur mit relativ verschiedener Intensität Übergänge aus allen Hyperfeinstrukturniveaus von $3\,S_1$ nach allen ^3P-Zuständen, so wird zwar in der Fluoreszenz unter

* H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929.

den angegebenen Versuchsbedingungen stets das ganze Triplett zur Erscheinung kommen, aber im ersten Falle wird die grüne, im zweiten die violette Linie im Emissionsspektrum relativ eine größere Intensität besitzen. Ist ein solcher Einfluß der anregenden Frequenz auf die Intensitätsverteilung innerhalb der drei Triplettkomponenten in der Fluoreszenz nicht nachweisbar, so ist auch die ungleiche Leuchtdauer sicher nicht aus den Hyperfeinstruktureigenschaften zu erklären.

Um die metastabilen 2 P-Zustände des Hg-Dampfes in hinreichender Konzentration zu erhalten, war die von Wood angegebene Methode: Einstrahlung der Resonanzlinie und Überführung der so gebildeten $2\,^3P_1$-Atome in den $2\,^3P_0$-Zustand nicht brauchbar, einerseits, weil auf diese Weise primär keine $2\,^3P_2$-Atome geliefert werden und die Konzentration der durch Sekundärprozesse gebildeten allzu klein ist, andererseits, weil die Gefahr vorliegt, daß, wenn durch Stöße während der Lebensdauer der $2\,^3P_1$-Atome diese in den $2\,^3P_0$-Zustand gebracht werden, auch eventuell die primär erreichten Hyperfeinstrukturniveaus des $2\,^3S_1$-Zustandes in andere überführt werden und so ein möglicherweise vorhandener Effekt verdeckt werden könnte. Aus demselben Grunde ist der Druck des Hg-Dampfes selbst niedrig zu halten, doch genügt es offenbar, wenn die Dampfdichte nicht höher ist als bei den Randallschen Versuchen, da ja der von ihm beobachtete Effekt den von uns gesuchten zur Folge haben soll. Wir haben daher ebenso wie jener mit gesättigtem Hg-Dampf bei Temperaturen zwischen 60 und 100° ($3 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-1}$ mm Hg) gearbeitet.

Die metastabilen Hg-Atome im Beobachtungsraum wurden durch eine schwache elektrische Entladung erzeugt. Diese Methode zur stufenweisen Anregung von Fluoreszenz (erste Stufe durch elektrische Entladung, zweite Stufe durch Lichteinstrahlung) ist bekanntlich zuerst von Paschen bei der Untersuchung der ultraroten Resonanzstrahlung des Heliums angewandt worden; für die Anregung der sichtbaren Hg-Fluoreszenz hat sie Pieńkowski* gebraucht. Wir haben nach verschiedenen Vorversuchen für unsere Zwecke am günstigsten Anordnungen gefunden, bei denen von einer Äquipotential-Glühkathode gelieferte Elektronen mit Anodenspannungen von 10 bis 40 Volt durch den Dampfraum hindurch beschleunigt wurden; theoretisch wäre es natürlich besser, wenn man den Elektronen durch ein Gitter eine Geschwindigkeit etwas über der Anregungsenergie des Hg-$2\,^3P_2$-Zustandes erteilte (also etwa 6 Volt) und sie dann in einen feldfreien Beobachtungsraum eintreten ließe. Unter diesen

* S. Pieńkowski, C. R. **186**, 1530, 1928.

Bedingungen gelang es uns jedoch nicht, eine Fluoreszenz von hinreichender Lichtstärke zu erzielen, vielmehr fanden wir es hierzu nötig, das Ionisierungspotential des Hg zu überschreiten. Dann trat unmittelbar oberhalb der Glühkathode stets ein von der Entladung selbst herrührendes Lichtbüschel auf, das aber bei geeigneter Wahl von Spannung und Druck nicht sehr weit in den Beobachtungsraum hineinreichte. In hinreichender Entfernung von der Kathode, in der das Primärleuchten praktisch die Intensität Null hatte, wo sich aber doch noch eine große Anzahl metastabiler Atome befanden, konnte durch einen quer zum Elektronenstrahl verlaufenden Lichtstrahl, der von einer Hg-Bogenlampe ausgesandt wurde, sehr kräftige Fluoreszenz erregt werden. Wir benutzten Entladungsrohre mit verschiedenen Elektrodenanordnungen: entweder einer Plattenanode, die der Glühkathode in einer Entfernung von etwa 30 mm direkt gegenüber stand, oder zwei Gitter vor der Kathode, durch welche die Elektronen erst beschleunigt, dann wieder abgebremst werden konnten, ehe sie in den feldfreien Beobachtungsraum eintraten, also ähnlich wie in der von Schaffernicht* zur Bestimmung der Anregungsfunktion der Hg-Linien benutzten Apparatur. Nur konnte bei uns der „feldfreie Raum" nicht allseitig geschlossen bzw. nur mit engen Öffnungen versehen sein, so daß unsere Versuchsbedingungen in dieser Hinsicht weit weniger sauber waren als bei Schaffernicht. Tatsächlich erhielten wir auch mit der komplizierteren Schaltung kaum günstigere Resultate als mit der anfangs verwandten einfachen Anordnung. Wesentlich für die Brauchbarkeit unserer Apparatur war es, eine möglichst große Fluoreszenzhelligkeit bei möglichst geringer Intensität des primären Entladungsleuchtens und des Streulichts zu erzielen. Ersteres wurde durch geeignete Wahl der Entladungsbedingungen angestrebt; um das Streulicht auf ein Minimum herabzudrücken, verwandten wir als Lichtquelle eine wassergekühlte Hg-Bogenlampe, damit die Linien bei geringer Breite möglichst wenig Intensität außerhalb des engen Spektralgebiets besaßen, der allein in den metastabilen Atomen bei niedriger Temperatur absorbiert wird; ferner mußte der Abstand zwischen den Elektroden groß genug gewählt werden, daß diese nicht vom Primärlicht getroffen wurden, und schließlich wurde durch die bekannte Rayleighsche Horngestalt des Glasgefäßes für einen möglichst von Reflexen freien Hintergrund gesorgt. Das Entladungsrohr besaß die in Fig. 3 skizzierte Form; durch den Ofen O, der meist auf 70 bis 80° gehalten wurde, wobei die Temperatur während einer Meßreihe auf etwa 1° konstant war, wurde nur der vordere Teil des Gefäßes geheizt, während

* W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 107, 1930.

der Ballon B auf Zimmertemperatur blieb; in ihm kondensierte sich das aus dem erwärmten Teil herausdestillierende Hg und floß dann durch die Rückflußleitung R wieder in den geheizten Teil zurück. Dies hatte den Vorteil, daß durch den dauernden Destillationsprozeß aus dem Beobachtungsraum A, auch wenn der Apparat nicht an einer Pumpe saß, letzte Gasverunreinigungen, die für die Lebensdauer der metastabilen Hg-Atome sehr gefährlich sind, herausgepumpt wurden. Das Primärlicht der Hg-Lampe wurde durch Farbfilter spektral zerlegt; es genügte dazu die Verwendung lediglich eines Gelbfilters, das alles Licht von Wellenlängen < 5000 Å absorbierte, so daß allein die Linie 5461 zur Wirkung kam, und eines Blaufilters; das letztere ließ zwar die beiden Triplettkomponenten 4358 und 4047 durch, allein es zeigte sich, daß, wenn man es mit

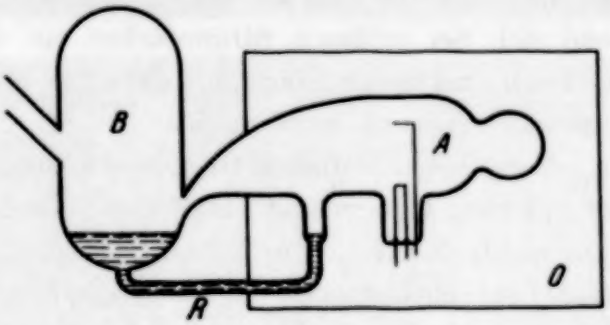


Fig. 3.

einem zweiten Filter kombinierte, in dem die Linie 4047 Å absorbiert wurde, die Fluoreszenz vollständig verschwand, obwohl die Linie 4358 noch mit fast voller Intensität im Primärlicht vorhanden war. Die Absorption in den nicht metastabilen $2\,^3P_1$-Atomen ist also bei unseren Versuchsbedingungen verschwindend klein gegenüber der Absorption in den metastabilen $2\,^3P_0$- und $2\,^3P_2$-Atomen. Die durch Einstrahlung der grünen bzw. der violetten Hg-Linie hervorgerufene Fluoreszenz, deren Spektrum zum mindesten im Sichtbaren ausschließlich aus den Linien 5461, 4358 und 4047 Å bestand, konnte durch Auswahl entsprechender Filterdicken im Primärstrahlkegel auf annähernd gleiche Intensität gebracht werden, was für die Photometrierung wünschenswert war. Doch ließ sich die relative Helligkeit der durch die eine oder die andere Linie erregten Fluoreszenz auch durch die Entladungsbedingungen im Rohre weitgehend modifizieren, zum mindesten solange mit kleinen Stromstärken gearbeitet wurde ($i < 3 \cdot 10^{-3}$ Amp.). Hielt man in dem Entladungsrohr ohne Gitter den Anodenstrom (in diesem Bereich) bei variabler Anodenspannung (zwischen 7 und 13 Volt) durch Regulieren der Glühkathodentemperatur konstant,

so nahm bei Violetterregung mit wachsender Spannung die Fluoreszenzhelligkeit nur ganz wenig, aber stetig zu, umgekehrt wächst sie bei konstanter Spannung linear mit der Stromstärke. Bei Grünanregung ist dagegen bei konstanter Stromstärke zwischen 7 und 9,5 Volt ein sehr starker Anstieg (auf über das Doppelte) der Helligkeit zu beobachten, weitere Spannungssteigerung schwächt die Fluoreszenz wieder, die bei 13 Volt nur mehr etwa ein Drittel des Maximalwertes aufweist. Steigert man die Stromstärke, so wird der Effekt immer undeutlicher, oberhalb von 5 mA ist zwischen dem Verhalten bei Grün- und bei Violettanregung kein wesentlicher Unterschied mehr vorhanden. Die Erscheinung erweckt durchaus den Eindruck, als sei sie durch eine große Ungleichheit der Anregungsfunktion der $2\,{}^3P_0$- und der $2\,{}^3P_2$-Atome durch Elektronenstoß verursacht, die bei kleinen Stromstärken die Zahl der beiden metastabilen Atomarten bestimmt, während sich bei größeren Stromstärken ein Gleichgewichtszustand einstellt. Doch sind in der Röhre mit einfacher Anode und Glühkathode die Feldverhältnisse zu unübersichtlich, um sichere Schlüsse ziehen zu können. Vor allem aus diesem Grunde ersetzten wir dies Rohr durch das andere mit zwei Gittern und „feldfreiem" Beobachtungsraum, doch gelang es uns nicht, damit sichere Entscheidungen zu gewinnen — offenbar weil unser Beobachtungsraum für derartige Zwecke keineswegs als „feldfrei" gelten konnte. Das Problem soll daher bei anderer Gelegenheit wieder aufgenommen werden, für unsere hier zu behandelnde Fragestellung war es nicht von prinzipieller Bedeutung.

Das durch Einstrahlung einer Hg-Linie erzeugte Fluoreszenzbüschel wurde durch eine Linse auf den ziemlich breit geöffneten Spalt eines kleinen lichtstarken Glasspektrographen abgebildet; nach Beendigung der Aufnahme, die je nach der Fluoreszenzhelligkeit zwischen 2 und 15 Minuten dauerte, wurde das Filter im Primärstrahlengang durch ein anderes ersetzt, eine genau ebenso lange Exposition durchgeführt, und dieses wurde dreimal auf der gleichen Platte wiederholt. Dann erfolgte meist noch eine Aufnahme des Entladungsleuchtens (ohne Primärstrahlung) und des Streulichtes (ohne Entladung), um später eventuell die von diesen herrührenden Intensitäten abziehen zu können; doch waren die dadurch veranlaßten Korrektionen so klein, daß sie praktisch vernachlässigt werden können.

Die Spektrogramme wurden mit einem Zeissschen Registrierphotometer ausphotometriert; um die Photometerkurven auf Intensitäten auswerten zu können, wurde eine Aufnahme der drei Hg-Linien bei gleicher Expositionszeit durch einen rotierenden Stufensektor hindurch gemacht, dessen einzelne Öffnungen sich wie 1 : 2 : 4 : 16 : 32 verhielten. Fig. 4 zeigt

die Photometerkurven einer Aufnahme, deren Original in Fig. 5 reproduziert ist. Jede der drei Photometerkurven ist in der Richtung des Pfeiles auf

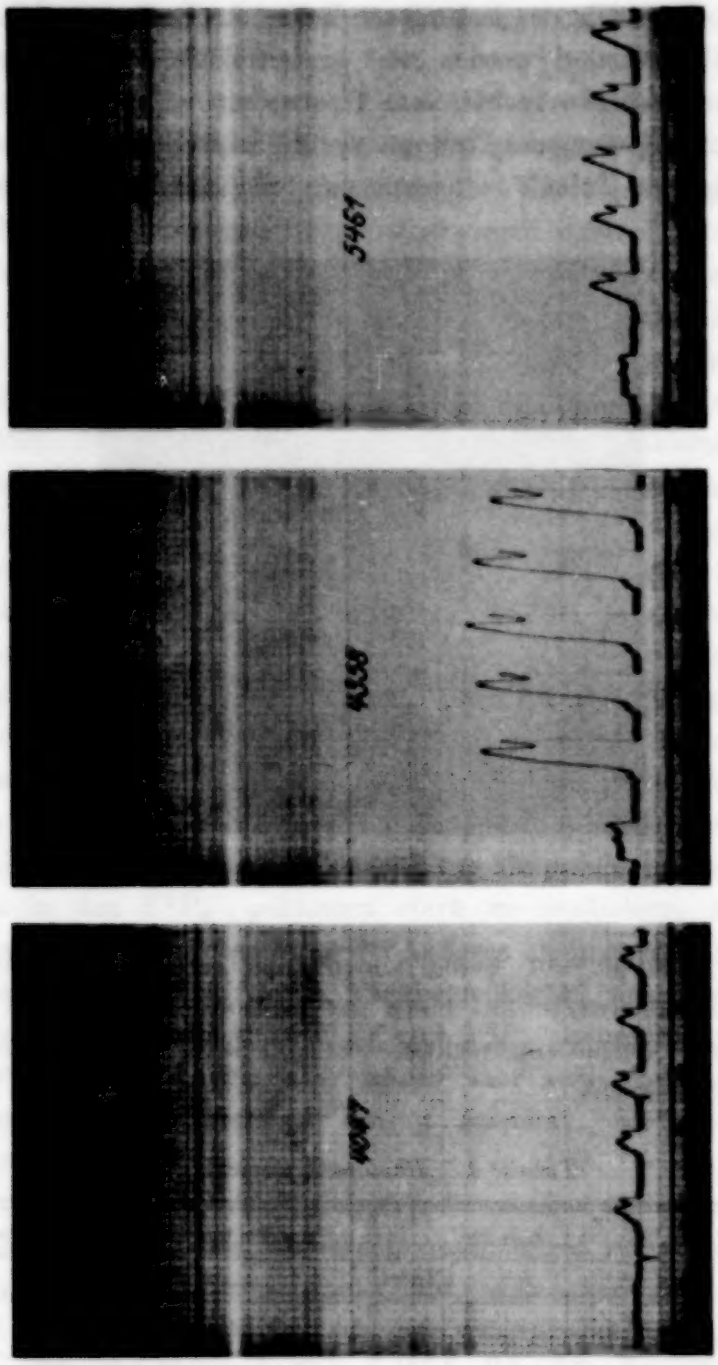


Fig. 4.

Fig. 5 durch alle untereinander liegende Spektren längs einer Spektrallinie aufgenommen, es gibt also Fig. 4a die Intensität von 5461, b die von 4358 und c die von 4047 in allen sechs Spektren, dabei ist jedesmal die erste,

dritte und fünfte Aufnahme mit Grünerregung, die zweite und vierte mit Violetterregung erhalten, die sechste Aufnahme (*s*) endlich gibt das reine Streulicht ohne Entladung. Bei diesen Aufnahmen ist absichtlich zum Vergleich noch ein Stück des kräftigeren Teiles des Entladungsleuchtens mit auf den Spalt projiziert worden, was in den Photometerkurven jedesmal als eine schmale Zacke rechts vom Fluoreszenzmaximum zum Ausdruck kommt. Die Auswertung der Photometrierung ist in Ordinatenhöhen (Photometerausschlag) in Tabelle 1 zusammengestellt, dann ist (da die Absolut-

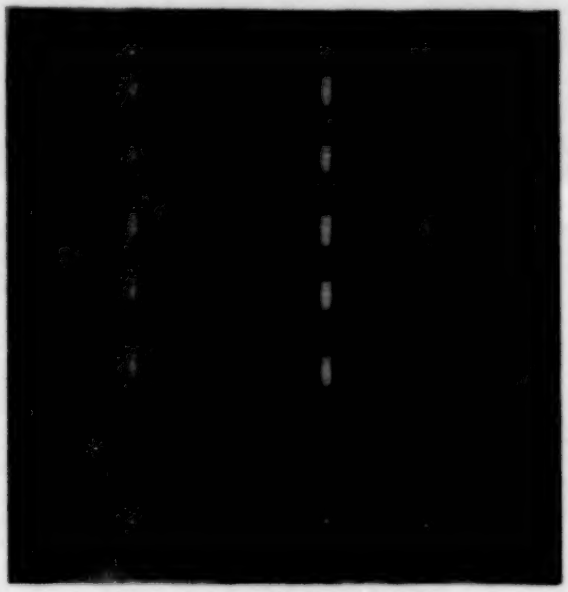


Fig. 5.

werte einer Gruppe nur wenig voneinander abweichen) jedesmal die Differenz der Mittelwerte mit Hilfe der Sektoraufnahmen auf wirkliche Intensitätsunterschiede umgerechnet; die Korrektion wegen des Streulichtes ist bereits angebracht.

Tabelle 1. Photometerausschlag.

	$\lambda = 5461$			$\lambda = 4358$			$\lambda = 4047$		
			Mittel			Mittel			Mittel
Grünerregung . . .	4,9	6,0 5,1	5,3	16,7	19 17,5	17,7	2,5	3,1 2,7	2,8
Violetterregung . .	5,0	4,9	5,0	17,6	17,5	17,5	2,6	2,6	2,6
Unterschied der Mittelwerte in %		6			1			7	
Unterschied der Intensitäten in %		3			1			3	

Die sehr verschiedenen Umrechnungsfaktoren von Photometerausschlag auf Intensität kommen daher, daß nur die Schwärzung für die Linie 4358 im Bereich der Normalschwärzung liegt. Man sieht aus den Zahlen der Tabelle 1, daß für alle drei Linien die Intensität bei Grünerregung etwas größer war als bei Violetterregung (daß dieser Unterschied nicht größer war, liegt natürlich nur an der richtigen Abgleichung der Primärstrahlen intensitäten), daß aber keine Andeutung des gesuchten Effekts vorhanden ist, nach dem bei Grünerregung die grüne, bei Violetterregung die violette (und die blaue) Komponente relativ überwiegen sollte. Wir haben eine große Reihe von Aufnahmen unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen gemacht, die Photometrierungen bestätigen durchweg das Ergebnis der hier ausführlich besprochenen Messungen. Die Abweichungen sind manchmal auf den einzelnen Platten etwas größer, keine aber würde mit einem Effekt der gesuchten Art, der auch nur 10% erreichte, in Einklang zu bringen sein, aus der Gesamtheit unserer Aufnahmen können wir den Schluß ziehen, daß der Effekt, wenn überhaupt vorhanden, unter 5% liegen muß.

Damit ist natürlich nicht gesagt, daß nicht bei geeigneten Bedingungen nur ein einzelnes Hyperfeinstrukturniveau von $2\,^3S_1$ angeregt und also in der Emission nur einzelne der Hyperfeinstrukturkomponenten einer Triplettlinie auftreten könnten; nur muß dann (wenn es sich nicht um eine verschwindend schwache Emission handelt) auch stets mindestens je eine Hyperfeinstrukturkomponente der beiden anderen Triplettlinien gleichzeitig erscheinen. Daß es überhaupt gelingen kann, die relative Intensität der drei Triplettlinien in Emission auf anderem Wege als durch ihre ungleiche Reabsorption in den $2\,^3P_{0,1,2}$-Atomen stark zu verändern, ist nur dann denkbar, wenn durch Veränderung der äußeren Bedingungen (magnetische Fehler, elektrische Kräfte durch Nachbarmoleküle) die Übergangswahrscheinlichkeiten $2\,^3S_1 \rightarrow 2\,^3P_0$, $2\,^3P_1$ und $2\,^3P_2$ in ungleicher Weise beeinflußt würden; die Lebensdauer würde aber auch dann noch für alle drei Linien um den gleichen Betrag geändert, sie bliebe für alle drei Linien identisch.

Die von Randall selbst für seine Meßergebnisse als wahrscheinlichste gegebene Erklärung ist nach unseren Beobachtungen sicher nicht haltbar; ob sich eine andere Erklärung finden läßt, wollen wir nicht entscheiden. Es scheint uns aber doch, daß gegen die von Randall benutzte Methode schwerwiegende Einwände zu erheben sind, durch die wir allerdings nicht seine Resultate zu korrigieren vermögen. Die Annahme, daß in einem mit Hg-Dampf gefüllten Beobachtungsraum, in dem dauernd ein durch 7,5 Volt beschleunigter Elektronenstrom fließt, bei Überlagerung einer

Wechselspannung mit der Spitze $\pm$ 2,5 Volt, nur in der Periode, in der die Gesamtspannung größer als 7,7 Volt ist, $2\,^3S_1$-Zustände des Hg angeregt werden können, ist sehr kritisierbar. Denn durch den Zusammenstoß mit Elektronen von der Geschwindigkeit 5 Volt und, wenn erst einmal die Mindestspannung von 7,7 Volt überschritten wurde, auch durch Emission der Linien 5461 und 4047 Å reichern sich im Dampf metastabile $2\,^3P_2$- und $2\,^3P_0$-Atome an, die nun auch in den „Dunkelperioden", während deren die Elektronen immer noch Spannungsdifferenzen $\geqq$ 5 Volt durchlaufen, zu neuen Anregungsprozessen führen müssen. Daß solche metastabile Atome in relativ großer Zahl entstehen, wird ja z. B. gerade durch unsere Aufnahmen wieder gezeigt, ihre relativ große Lebensdauer ist ebenfalls bekannt, so daß also wenigstens die Absolutwerte der von Randall errechneten Leuchtdauern sehr zweifelhaft erscheinen. Eine Ungleichheit der τ-Werte für die verschiedenen Triplettlinien kann freilich auf diese Weise nicht vorgetäuscht werden. Jedenfalls aber scheint es sehr wünschenswert, die Leuchtdauern der drei Triplettlinien nach einer anderen übersichtlicheren Methode nochmals zu bestimmen; denn wenn der von Randall beobachtete Effekt reell ist, stellt er, da er sich nicht auf die von ihm vorgeschlagene Weise erklären läßt, eine sehr überraschende, wohl nach keiner der heute bestehenden Theorien zu erwartende Erscheinung dar*.

Ein Teil der bei diesen Versuchen verwandten Apparate ist mit Mitteln des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft beschafft worden; auch hat der eine von uns dem Elektrophysikausschuß für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums zu danken.

Berlin, Physikalisches Institut, November 1930.

---

* *Anmerkung bei der Korrektur.* Eine derartige Messung nach einer ganz anderen Methode, deren Ergebnisse qualitativ mit den Randallschen gut übereinstimmen, ist inzwischen von E. F. Richter (Ann. d. Phys. (5) **7**, 293, 1930) veröffentlicht worden. Es läßt sich leider nicht leugnen, daß auch diese Arbeit eine für Linien mit komplizierten Zeemaneffekten nicht sehr zuverlässige Überlegung verwendet. Immerhin gewinnt, wenn man die von Richter gezogenen Schlüsse für ganz unabhängig von der Randallschen Publikation halten darf, das von beiden Forschern erhaltene Resultat sehr an Sicherheit.

Über den Sprödigkeitsbereich von Eisen bei tiefen Temperaturen.

Von **F. Sauerwald, B. Schmidt** und **G. Krämer** in Breslau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930.)

Genauere Abgrenzung des Sprödigkeitsbereichs von Eisen bei technischem Material und Einkristallen. Auffindung eines Gebietes des Korngrenzenbruchs innerhalb des innerkristallinen Spaltbruchs.

Nach unseren früheren Untersuchungen* über die Kaltsprödigkeit von Eisen schien es insbesondere erwünscht, festzustellen, wie die genauen Temperaturgrenzen der Sprödigkeit liegen, ob die Sprödigkeit überall mit innerkristallinem Spaltbruch oder auch mit Korngrenzenbruch zusammenhängt, und wie die Beziehungen zu den mechanischen Eigenschaften sind.

Experimentelles. Die Beanspruchung des Materials wurde diesmal im statischen Zerreißversuch vorgenommen. Die 2 t-Drahtzerreißmaschine war vorher durch Gewichtsbelastung geeicht worden. Die Flachzerreißstäbe wurden, wie in Fig. 1 angegeben, eingespannt und gekühlt. Die Probe befand sich in einem Bade von Petroläther (6), der durch flüssige Luft auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde. Als Gefäß dienten Papphülsen und Messingzylinder. Unterhalb -120^0 wurde der Petroläther breiig, was die Ausführung der Versuche jedoch nicht beeinträchtigte. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement, das mit Hilfe von Dampfdruckthermometern (HCl, NH_3, O_2) geeicht war.

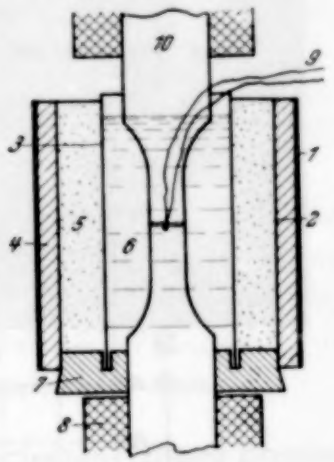


Fig. 1.
Apparatur für die Zerreißversuche. 1. Papphülse. 2. u. 3. Messingzylinder. 4. Asbest. 5. Flüssige Luft. 6. Petroläther. 7. Korken. 8. Klemmbacken. 9. Thermoelement. 10. Probe.

Versuche an polykristallinem Weicheisen. In dem von uns früher an Einkristallen roh bestimmten Übergangsgebiet vom plastischen Zerreißvorgang zum spröden Bruch liegen Werte an technischem Material bereits vor**. Doch sollte die Grenze an solchem so genau wie möglich neu be-

* ZS. f. Phys. **56**, 576, 1929; **61**, 153, 1930.

** P. Goerens u. R. Mailänder, Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurw., Heft 295, 1927. Ferner besonders Inokuty, Sc. Reports Tohoku Imper. Univ. (1) **17**, 817, 1930. Nr. 4.

stimmt werden. Es wurde deshalb zunächst ein Weicheisen mit 0,067% C im normalen Zustand untersucht. Sämtliche Versuchsergebnisse sind in Fig. 2 und 3 eingetragen. Es ergab sich die Abnahme der Einschnürung und Dehnung auf den Wert von praktisch Null, d. h. ein spröder Bruch bei

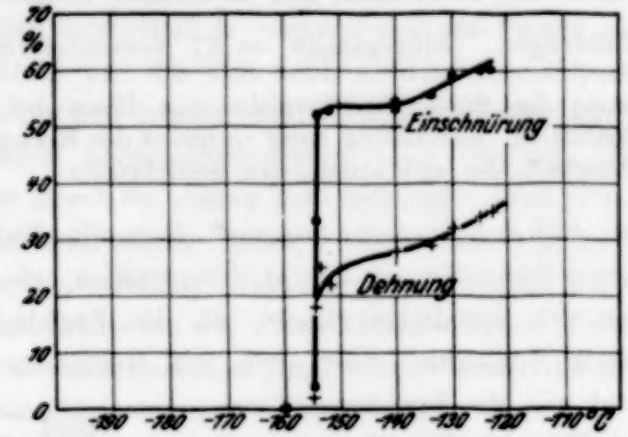


Fig. 2. Einschnürung und Dehnung von Weicheisen bei tiefen Temperaturen.

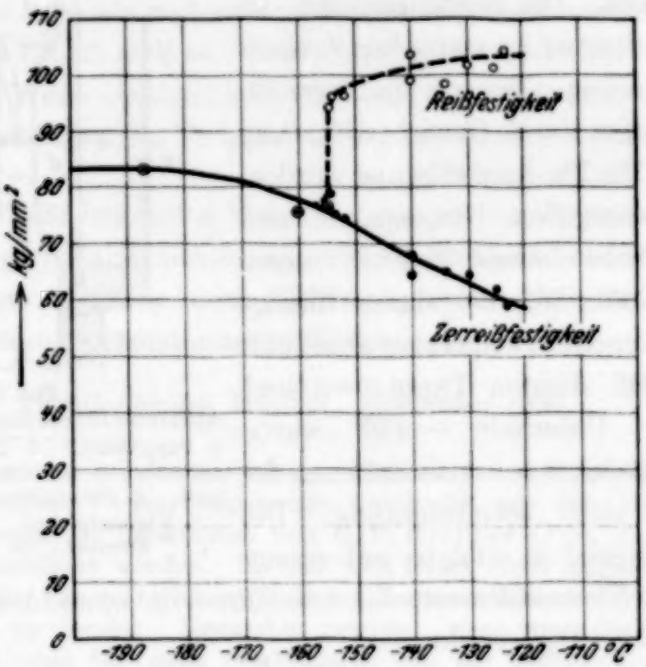


Fig. 3. Festigkeit von Weicheisen bei tiefen Temperaturen.

einer erstaunlich scharf ausgeprägten Temperaturgrenze von — 155°. In demselben Bereich ändert sich die Reißfestigkeit ebenfalls sehr stark und plötzlich. Die Streckgrenze war durch Beobachtung des Lastanzeigers nicht genau bestimmbar.

Versuche mit Ein- und Zweikristallsystemen. Die Einkristalle wurden hergestellt aus einem Sonderweicheisen mit besonders niedrigem Kohlen-

stoffgehalt. Der günstigste Reckgrad für die nachfolgende Rekristallisation ergab sich zu 3,5%. Auch dieses Material wurde vor der Reckung bei 950° 48 Stunden lang in feuchtem Wasserstoff entkohlt. Die Rekristallisationsglühung fand 70 Stunden lang bei 870° statt. Im Gegensatz zu dem früher verwendeten Weicheisen wies dieses Sonderweicheisen nur eine sehr dünne Schicht kleiner Kristalle an der Oberfläche nach der Rekristallisation auf, die durch Ätzen entfernt wurde.

Die Ergebnisse der Zerreißversuche finden sich in Tabelle 1, und ein Teil der Stäbe ist in Fig. 4 abgebildet. In dem ganzen Bereich von — 185 bis — 98° trat unter den vorhandenen Bedingungen, bei denen in erster Linie die Kristallorientierung ins Gewicht fallen dürfte*, in Abweichung vom polykristallinen Material ein Bruch ohne Dehnung und Einschnürung

— 185° — 181° — 151° — 146° — 98° — 90°

Fig. 4. Zweikristallsysteme von Eisen bei tiefen Temperaturen. Etwa $^1/_1$.

auf. Bei — 90° wurde die erste Einschnürung erhalten. Dieses Ergebnis paßt in unsere früheren Ermittlungen beim Schlagzerreißversuch hinein. Sehr interessant ist nun, daß innerhalb des Bereiches möglicher absoluter Sprödigkeit der Bruchvorgang noch ganz verschieden verlaufen kann, nämlich überwiegend, wie schon früher gefunden, als innerkristalliner Spaltbruch (nach der Würfelfläche), daneben jedoch in einem ganz engen Temperaturbereich als Korngrenzenbruch. Teilweiser oder völliger Korngrenzenbruch wurde aufgefunden zwischen — 154 und — 144°.

In Tabelle 1 sind auch die aus Last und Winkel der Reißfläche erhaltenen Normalspannungen auf den innerkristallinen Bruchflächen aufgetragen. Wie schon früher bemerkt, ist natürlich die Bruchart grundsätzlich von der Orientierung der wirkenden Kraft zum Kristall abhängig.

* Anmerkung bei der Korrektur: Neuere Versuche während der Drucklegung dieser Arbeit lassen diesen Einfluß der Orientierung deutlich erkennen.

Tabelle 1. Zerreißversuche mit Einkristallen (aus S. W. W.).

Lfd. Nr.	Versuchstemperatur °C	Zerreißfestigkeit kg/mm²	Normal-Zerreißspannungen auf der Würfelfläche kg/mm²	Bemerkungen
1	— 185	30,6	27,6	Spröder Spaltbruch
2	— 181	26,5	17,9	„ „
3	— 154	29,7	—	Spröder Spaltbruch u. Korngrenzenbruch
4	— 151	23,2	—	Spröder Korngrenzenbruch
5	— 151	24,2	—	„ „
6	— 148	22,8	—	„ „
7	— 148	27,8	27,8	Spröder Spaltbruch, Spaltfläche *horizontal*
8	— 146	31,8	—	Spröder Spaltbruch u. Korngrenzenbruch
9	— 144	31,6	—	„ „ „
10	— 141	32,6	—	Spröder Spaltbruch
11	— 123	29,8	26,5	„ „
12	— 102	25,0	25,0	„ „
13	— 98	26,9	26,9	„ „
14	— 90	25,4	25,4	Innerkristalliner Verformungsbruch, meißelförmige Einschnürung

Das Nebeneinanderbestehen von Korngrenzenbruch und innerkristallinem Spaltbruch stellt sich im vorliegenden Falle auf Grund der Beobachtung als folgendermaßen möglich dar. In den Gebieten, in denen nur Spaltbruch auftritt, ist offenbar die Reißfestigkeit an den Korngrenzen immer erheblich größer als auf den Würfelflächen. In dem Gebiet von — 144 bis — 154° scheinen sich jedoch die Kurven der technischen Kohäsion

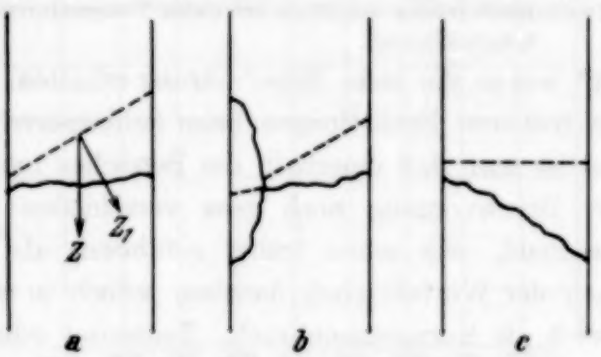


Fig. 5. Schema der Bruchartеn.

an Korngrenze und Würfelfläche in Abhängigkeit von der Temperatur einander zum mindesten sehr zu nähern oder zu überschneiden. Zeichnen wir uns jetzt schematisch die Verhältnisse zweidimensional und zwar die Würfelfläche gestrichelt, die Korngrenze ausgezogen, so tritt Korngrenzenbruch in dem genannten Intervall bei dem Falle der Fig. 5a, Spaltbruch bei dem Falle der Fig. 5c auf. Bei dem Falle der Fig. 5b, bei dem

drei Kristalle am Bruch beteiligt sind, reißt zunächst die günstig gelegene Korngrenze, dann der kleine Kristall innerkristallin.

Sehr bemerkenswert ist nun weiterhin, daß die Zerreißfestigkeit, die hier damit identische Reißfestigkeit und wesentlich auch die Normalspannung auf den Würfelflächen in dem ganzen untersuchten Bereich von der Temperatur überhaupt nicht oder wenig abzuhängen scheint. Bemerkenswert ist ferner, daß die Temperaturgrenzen der Sprödigkeit bei einem Zweikristallsystem und bei technischem Material um etwa 65° auseinanderliegen können. Allerdings muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß es sich um verschiedenes Material handelt. Es wurden von dem Sonderweicheisen auch zwei Proben mit einer Korngröße von 1 bis 2 mm nach einer weniger starken Rekristallisation zerrissen. Es ergab sich bei — 130° ein innerkristalliner Bruch ohne Kontraktion (Fest. = 33,0 kg/mm²), bei — 148° Spaltbruch mit teilweisem Korngrenzenbruch (Fest. = 32,0 kg/mm²), wie es den Zweikristallsystemen entspricht. Eine Entscheidung darüber, ob in der genannten Verschiebung ein Einfluß der Zusammensetzung oder der Korngröße vorliegt, möge jedoch auf Grund dieser Beobachtung noch nicht gefällt werden*. Auffällig ist, daß trotz der Verschiedenheit des Materials der spröde Bruch beim technischen Eisen in den engen Temperaturbereich des Korngrenzenbruchs bei Zweikristallsystemen fällt.

Die Arbeiten an Messing, Eisen und anderen Metallen in ihren Sprödigkeitsbereichen werden fortgesetzt und eine zusammenfassende Deutung wird später versucht werden.

Zusammenfassung.

1. An technischem Weicheisen wurde eine scharfe Grenze der Sprödigkeit bei — 155° aufgefunden.

2. Bei Zweikristallsystemen eines Sonderweicheisens kann die Grenze der Sprödigkeit bis zwischen — 90 und — 98° heraufrücken. Der spröde Bruch erfolgt im allgemeinen innerkristallin, im Bereich von — 144 bis — 154° auch als Korngrenzenbruch.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen auf das Verbindlichste.

Breslau, Technische Hochschule.

* Inokuty, l. c., hat bei technischem Armcoeisen den Beginn der Sprödigkeit ebenfalls zwischen — 140 und — 160° gefunden; kaltbearbeitetes Armcoeisen zeigte den Wechsel zwischen — 102 und — 140°.

Über den Zusammenhang zwischen dem Einfluß von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und dem ihrer Komponenten auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums.

Von **R. Fleischer** und **H. Teichmann** in Dresden.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930.)

Es werden Messungen über den Einfluß von Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Stickstoff auf die Ultraviolettempfindlichkeit einer Kaliumschicht mitgeteilt. Außerdem wird gezeigt, daß die in einer früheren Arbeit beschriebene Wanderung des selektiven Maximums einer mit Stickoxyd beschickten Kaliumschicht von der Wellenlänge 334 zu 365 mμ auf eine Bildung von Stickstoffdioxyd zurückzuführen ist.

Problemstellung. Im Anschluß an Untersuchungen über die Einwirkung von Stickoxyd auf eine Kaliumschicht* sprachen wir die Vermutung aus, daß bei der Wanderung des selektiven Maximums und bei der Empfindlichkeitssteigerung die reduzierende Wirkung des Stickoxyds eine wesentliche

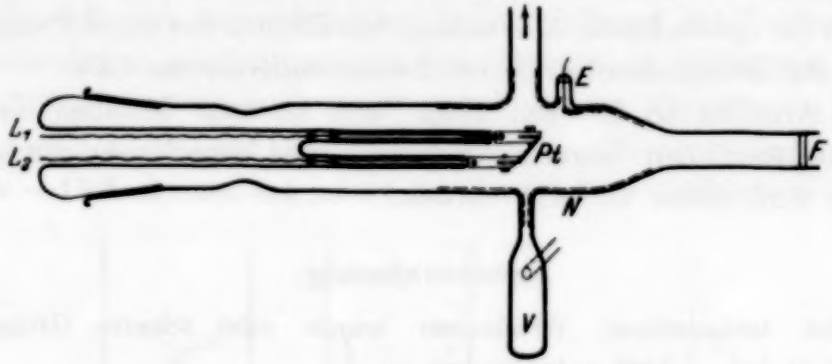


Fig. 1.

Rolle spielt. Zur Klärung dieses Vorgangs untersuchten wir den Einfluß von Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Stickstoff auf die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Kaliumschicht.

Versuchsanordnung. Für die Messungen verwendeten wir die gleiche Zelle wie in der oben zitierten Arbeit. Die konstruktiven Einzelheiten seien der Vollständigkeit halber hier noch einmal wiederholt.

Auf die durch zwei Zuführungen L_1 und L_2 ausglühbare Platinfolie Pt (0,01 mm dick, 1,05 cm² Oberfläche) kann von V aus durch vorhergehende Destillation gut entgastes Kalium aufgedampft werden. Das sich an der

* R. Fleischer u. H. Teichmann, ZS. f. Phys. **60**, 317, 1930.

Zellwandung niederschlagende Kalium dient als Auffangelektrode (Netz *N*), die über *E* an Spannung gelegt wird. Die Belichtung erfolgt durch das 2 mm starke, planparallele, eingeschmolzene Glasfenster *F*, das bei 302 mμ noch 15% der auffallenden Intensität durchläßt.

Als Lichtquelle dient eine Quarzquecksilberlampe für 220 Volt von Heraeus, deren Licht ein Leissscher Quarzdoppelmonochromator zerlegt. Der lichtelektrische Strom wird mit Hilfe eines Hallwachsschen Quadrantenelektrometers gemessen.

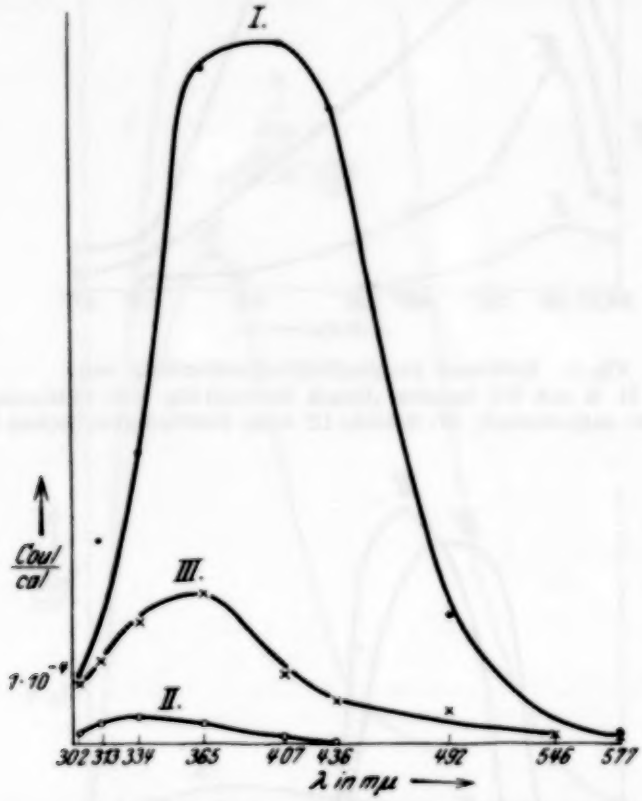


Fig. 2. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von:
I. reinem Kalium, II. K mit NO beladen (Druck 10^{-2} mm Hg, Zeit 15 Minuten), III. Schicht II nach 24stündigem Stehen im Vakuum.

Stickoxyd und Stickstoffdioxyd stellten wir nach einem von Moser* angegebenen Verfahren her. Sauerstoff und Stickstoff entnahmen wir Stahlflaschen. Die Reinigung geschah nach den von Moser (l. c.) angegebenen Vorschriften. Das Beladen der lichtelektrisch empfindlichen Schicht mit den Gasen geschah in der Weise, daß wir die Gase eine bestimmte Zeit lang unter einem bestimmten Druck in der Meßzelle ließen. Gasdruck und Einwirkungszeit findet man bei den einzelnen Figuren angegeben.

* L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, F. Enke, 1920.

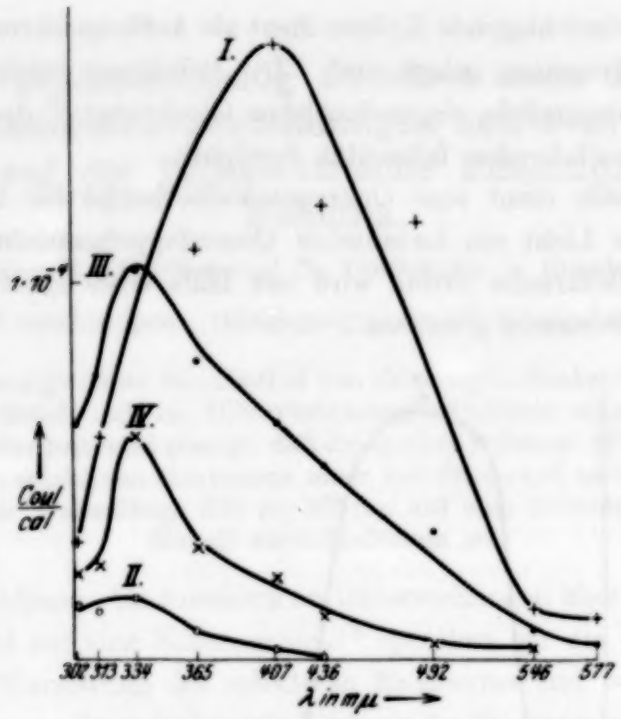


Fig. 3. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von:
I. reinem Kalium, II. K mit NO beladen (Druck 10^{-2} mm Hg, Zeit 15 Minuten), III. K auf die NO-K-Schicht aufgedampft, IV. Schicht III nach 24stündigem Stehen im Vakuum.

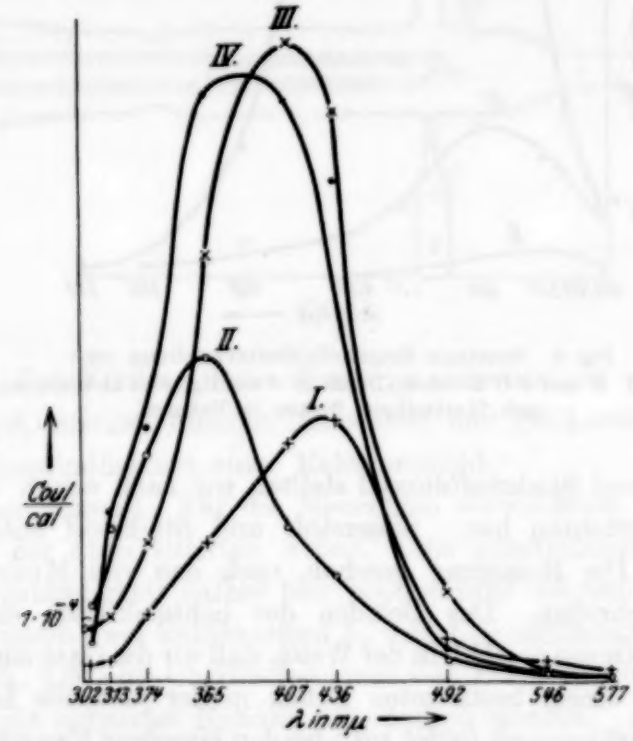


Fig. 4. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von:
I. reinem Kalium, II. K mit NO_2 beladen (Druck 10^{-3} mm Hg, Zeit 15 Minuten), III. K auf die NO_2-K-Schicht aufgedampft, IV. Schicht III nach 24stündigem Stehen im Vakuum.

Versuchsergebnisse. A. Beladen der Kaliumschicht mit Stickoxyd. Die in Fig. 2 wiedergegebenen Versuche entsprechen den in unserer früheren Arbeit (l. c.) mitgeteilten. Bei Beladung mit Stickoxyd bemerkt man eine wesentliche Erniedrigung der lichtelektrischen Empfindlichkeit und eine Verschiebung des selektiven Maximums von 407 zu 334 mμ. Überläßt man die beladene Schicht 24 Stunden sich selbst, so tritt wieder eine Steigerung der Empfindlichkeit und eine Rückwanderung des selektiven Maximums von 334 nach 365 mμ auf.

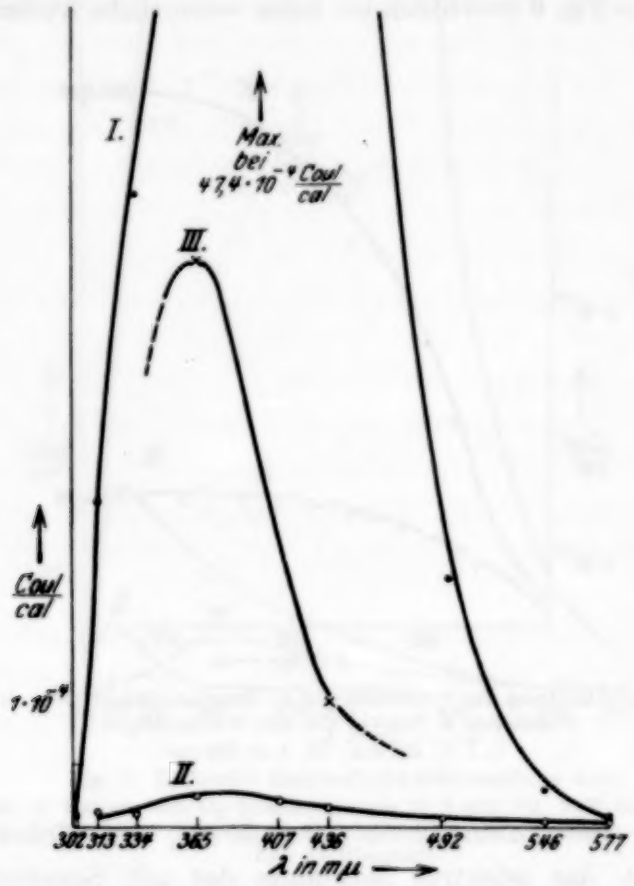


Fig. 5. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von:
I. reinem Kalium, II. K mit NO_2 beladen (Druck 2 mm Hg, Zeit 15 Minuten), III. Schicht II nach fünf Stunden (vgl. Fig. 6).

Die in Fig. 3 dargestellten Versuche unterscheiden sich von den eben beschriebenen dadurch, daß wir nach Messung der spektralen Empfindlichkeitsverteilung auf die mit Stickoxyd beladene Kaliumschicht wieder Kalium aufdampfen.

Bemerkenswert ist, daß die Rückwanderung des selektiven Maximums nach 24stündigem Stehen der Schicht im letzteren Falle nicht eintritt.

B. Beladen der K-Schicht mit Stickstoffdioxyd. Aus den Fig. 4 und 5 kann man entnehmen, daß das selektive Maximum für die mit Stickstoffdioxyd beladene Kaliumschicht bei 365 mμ liegt.

Um die zeitliche Veränderung der spektralen Empfindlichkeitsverteilung bei der mit Stickstoffdioxyd beladenen Kaliumschicht beurteilen zu können, beobachteten wir im Verlauf der durch Fig. 5 dargestellten Messung den lichtelektrischen Effekt bei 436 und 365 mμ 5 Stunden lang, vom Beladen der Schicht mit Stickstoffdioxyd an gerechnet. Nach dieser Zeit tritt, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, keine wesentliche Änderung mehr auf.

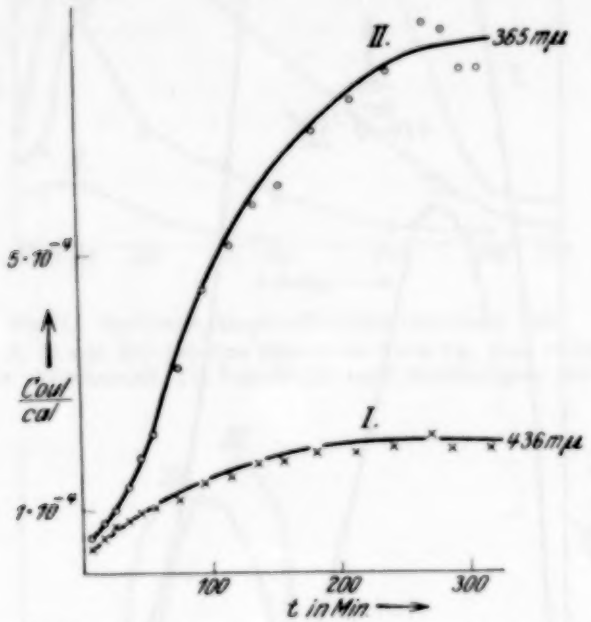


Fig. 6. Zeitliche Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer frisch mit NO_2 beladenen K-Schicht bei den Wellenlängen:
I. $\lambda = 436$ mμ, II. $\lambda = 365$ mμ.

C. Beladen einer Kaliumschicht mit Sauerstoff und Stickoxyd. Kurve II der Fig. 7 läßt das selektive Maximum der mit Sauerstoff beladenen Kaliumschicht bei 313 mμ erkennen*. Das erneute Aufdampfen von Kalium ändert nichts daran. Erst das Beladen dieser Kalium-Sauerstoff-Kaliumschicht mit Stickoxyd bringt eine Verschiebung nach 365 mμ.

D. Beladen einer Kaliumschicht mit Stickstoff. Das Beladen mit Stickstoff verlegt das selektive Maximum nach 365 mμ. Diese Lage des selektiven Maximums stellt sich im Laufe der Zeit auch wieder ein, wenn man erneut Kalium aufdampft. Der zeitliche Verlauf der Empfindlichkeits-

* R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 243, 1928.

änderung bei 436 mμ und 365 mμ sofort nach dem Aufdampfen des Kaliums ist in Fig. 9 festgehalten. Man bemerkt, wie der Stickstoff aus der Stickstoff-Kaliumunterlage in die frische Kaliumschicht eindringt.

Diskussion der Versuchsergebnisse. Zur Erklärung des Einflusses der Beladung mit Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung einer Kaliumschicht, besonders zur Erklärung der Rückwanderung des

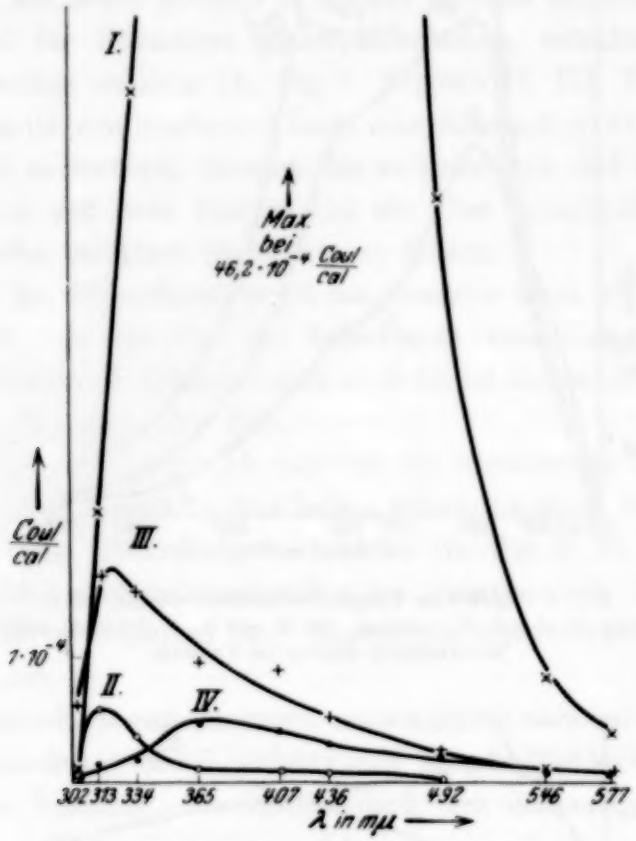


Fig. 7. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von:
I. reinem Kalium, II. Kalium mit O_2 beladen (Druck 10^{-2} mm Hg, Zeit 15 Minuten), III. K auf die O_2-K-Schicht aufgedampft, IV. K-O_2-K-Schicht mit NO beladen (Druck 10^{-2} mm Hg, Zeit 15 Minuten).

selektiven Maximums nach 365 mμ bieten sich zwei Möglichkeiten: Entweder wirkt das Kalium reduzierend, indem es die Stickoxydverbindung trennt und unter Bindung des Sauerstoffs den Stickstoff frei macht, oder aber das Stickoxyd wirkt reduzierend. Im ersten Falle müßten wir das selektive Maximum einer Sauerstoff-Kaliumschicht bei 313 mμ, im zweiten Falle das einer Stickstoffdioxyd-Kaliumschicht erwarten.

Das Experiment spricht für das letztere. Wie aus den unter B mitgeteilten Ergebnissen folgt, liegt das selektive Maximum beim Beladen mit Stickstoffdioxyd bei 365 mμ. Das entspricht der Lage des zurück-

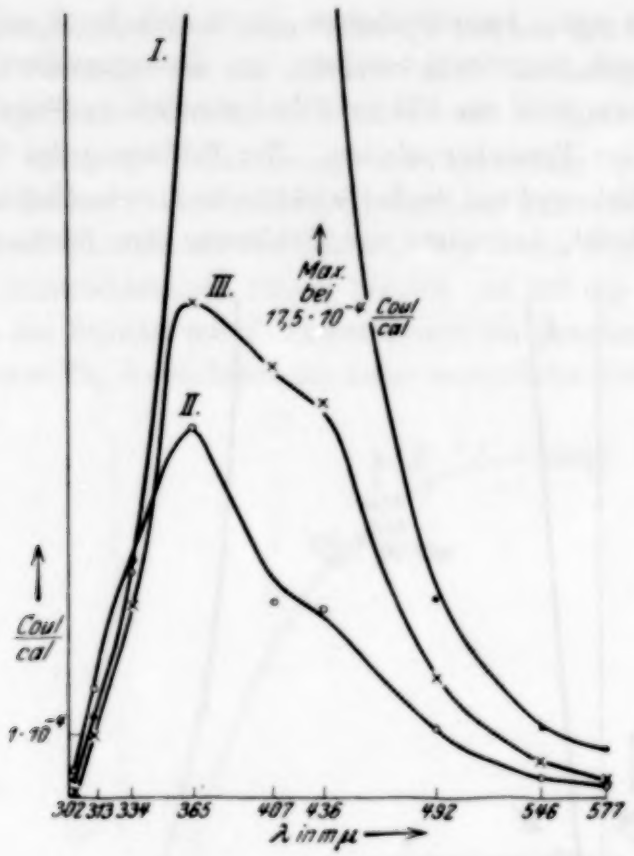


Fig. 8. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von:
I. reinem Kalium, II. K mit N_2 beladen, III. K auf N_2-K-Schicht, aufgedampft nach 24stündigem Stehen im Vakuum.

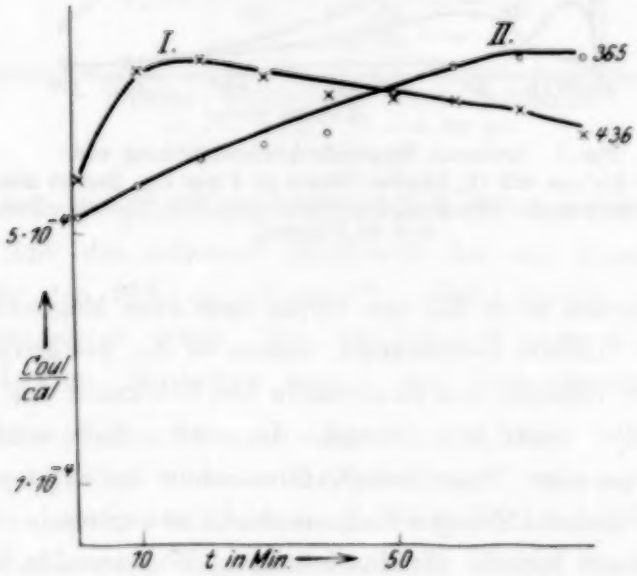


Fig. 9. Zeitliche Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer frisch mit K bedeckten N_2-K-Schicht bei:
I. $\lambda = 436$ mμ, II. $\lambda = 365$ mμ.

gewanderten Stickoxydmaximums (A, Fig. 2, Kurve III), d. h. das Stickoxyd hat sich in Stickstoffdioxyd umgewandelt. Der zu dieser Umwandlung notwendige Sauerstoff kann entweder aus dem Kalium stammen, oder er kann aus Sauerstoffresten im Vakuum herrühren. Das Experiment zwingt uns, das letztere anzunehmen. Verhindern wir nämlich, daß die frisch mit Stickoxyd beladene Schicht mit dem Vakuum in Berührung bleibt, indem wir neues Kalium in dünner Schicht aufdampfen, so bleibt die Lage des für Stickoxyd charakteristischen, selektiven Maximums (334 mμ) weiterhin erhalten (A, Fig. 3, Kurven II, III, IV).

Durch Zusatz von Stickoxyd kann man demnach ganz geringe Spuren von Sauerstoff nachweisen, Mengen, die so klein sind, daß sie nicht einmal ausreichen, um mit dem Kalium das für eine Sauerstoff-Kaliumschicht charakteristische, selektive Maximum zu liefern.

Während bei Einwirkung rasch reagierender Gase (NO, O_2) auf eine Kaliumschicht sich das für die betreffende Gas-Kaliumschicht kennzeichnende, selektive Maximum sofort einstellt, ist das bei träge reagierenden Gasen (NO_2, N_2) nicht der Fall.

Daher mag es rühren, daß man für die Einwirkung dieser Gase verschiedene Angaben findet*. Wir haben daher für diese Gase die zeitliche Veränderung ihrer Einwirkung beobachtet (B, Fig. 6; D, Fig. 9).

Der Gleichgewichtszustand tritt bei Beladen mit Stickstoffdioxyd erst nach rund 5 Stunden, bei Beschicken mit Stickstoff nach etwa $1^1/_2$ Stunden ein.

Diese Versuche lassen erkennen, wie sorgfältig man bei Untersuchungen des Gaseinflusses auf die lichtelektrische Empfindlichkeit — in unserem Falle die des Kaliums — vorgehen muß, um eindeutige Meßergebnisse zu erhalten.

Dresden, Physikalisches Institut der Sächsischen Technischen Hochschule, September 1930.

---

* G. Wiedmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 333, 1916.

Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts*.

Von **Horst Teichmann** in Dresden,

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die ein bequemes Abkühlen einer Kupfer—Kupferoxydulzelle ermöglicht und dadurch die Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts einem größeren Kreis vorzuführen gestattet.

Die kürzlich mitgeteilte Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts** läßt sich leicht einem größeren Hörerkreis vorführen.

Zu diesem Zweck wird eine Kupfer-Kupferoxydulschicht, die wieder einem Trockengleichrichter der Firma W. Zeh, Freiburg, entnommen worden ist, auf ein Messingrohr von etwa 10 cm Länge und 5 cm lichter Weite gelötet, so, daß das Mutterkupfer mit dem Messingrohr durch die Lötung verbunden ist. Als Gegenelektrode dient die dünne Kupferhaut, mit welcher das Cu_2O überzogen ist. Eine konische Kupferspirale, welche federnd auf der Gegenelektrode aufliegt, vermittelt den Kontakt. Eine Schraube hält das Ganze zusammen. Sie ist mit Preßspan sowohl gegen das Mutterkupfer als auch gegen die Gegenelektrode isoliert. Zur Strommessung ist ein Drehspulinstrument (Z-Type von Siemens & Halske; Empfindlichkeitsbereich bis $3 \cdot 10^{-4}$ Amp.) verwendet worden, das epidiaskopisch einem größeren Kreis sichtbar gemacht werden kann. Die Belichtung der Zelle erfolgt mit einer 500 Watt-Lampe. Die Abkühlung geschieht durch Eingießen von flüssiger Luft. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Schaltet man die Lampe ein, so zeigt das Galvanometer einen Strom an, der langsam mit der Erhöhung der Temperatur der Zelle durch die Wärmestrahlung der Lampe abnimmt. Kühlt man die Zelle mit flüssiger Luft ab, so bemerkt man ein außerordentliches Anwachsen. Bei weiterer

---

* Vorgetragen auf der Gautagung Thüringen—Sachsen—Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden vom 6. bis 7. Januar 1931.

** Horst Teichmann, ZS. f. Phys. **65**, 709, 1930. (Bei der Korrektur dieser Arbeit ist mir ein häßlicher Druckfehler entgangen. Es muß dort stets richtig Cu_2O an Stelle von CuO_2 heißen.) Nachdem mir nicht nur die deutsche Zusammenfassung, sondern auch die weißrussisch geschriebene Arbeit selbst von D. Steinberg (Ukr. Phys. Abh. **1**, 45, 1926) zugänglich ist, kann ich mitteilen, daß auch dort von einer Abnahme des vom Sperrschichtphotoeffekt ausgelösten Stromes bei zunehmender Temperatur, wie wir sie (l. c.) bei photometrischen Messungen wahrnahmen, Mitteilung gemacht wird.

Abkühlung jedoch tritt wieder eine Abnahme ein, die so stark ist, daß der Ausschlag des Meßinstruments verschwindet. Ist die flüssige Luft verdampft, so wiederholt sich beim langsamen Erwärmen der Vorgang in umgekehrtem Sinne (Fig. 2).

Der Verlauf des Photostroms, der photoelektromotorischen Kraft und des Widerstandes ist in meiner oben erwähnten Arbeit (l. c.) bis zu einer

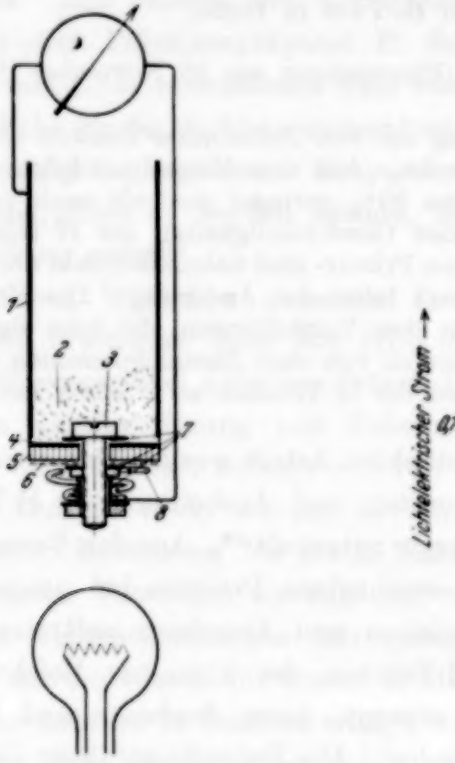


Fig. 1.
1. Messingrohr. 2. Flüssige Luft. 3. Schraube. 4. Mutterkupfer. 5. Kupferoxydul. 6. Durchsichtige Kupferhaut. 7. Preßspanisolationen. 8. Konische Kupferspirale.

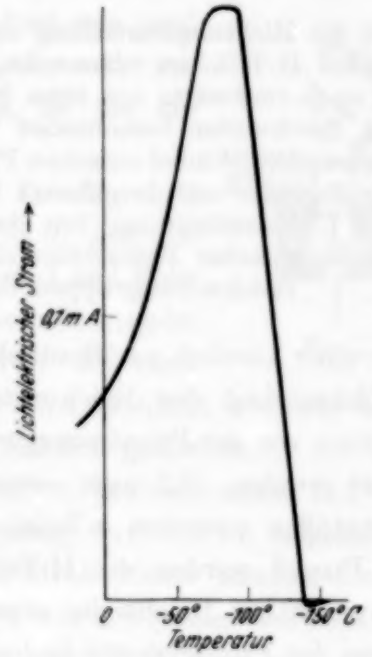


Fig. 2.

Temperatur von — 107,8° C angegeben, weil das dort verwendete Abkühlungsverfahren keine tieferen Temperaturen zu erreichen gestattete. Auf das Verhalten der Kupfer-Kupferoxydulzelle bei weiterer Abkühlung, wie es aus Fig. 2 hervorgeht, wird in einer demnächst erscheinenden Mitteilung näher eingegangen werden.

Der Demonstrationsversuch zeigt, daß der durch den Sperrschichtphotoeffekt in einer Kupfer-Kupferoxydulzelle erzeugte Strom in einem bestimmten Temperaturbereich (— 80 bis — 110° C) einen maximalen Wert erreicht.

Dresden, Physikal. Inst. d. Sächs. Techn. Hochschule, Nov. 1930.

Über die diskreten Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium.

II. Abhängigkeit von Ausbeute und Energie der H-Teilchen vom Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl*.

Von **H. Pose** in Halle.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1930.)

Es wird die Richtungsverteilung der von Polonium-α-Teilchen aus Aluminium ausgelösten H-Teilchen untersucht. Aus den Messungen folgt, daß die Ausbeuten nach rückwärts um etwa 30% geringer sind als nach vorwärts. Die aus den Reichweiten berechneten Geschwindigkeiten der H-Teilchen nehmen mit wachsendem Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl ab, entsprechend der aus Energie- und Impulssatz folgenden Änderung. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Vorstellungen, die man sich auf Grund quantentheoretischer Betrachtungen von dem Zustandekommen der einzelnen Reichweitengruppen der H-Teilchen zu machen hat.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit wurden Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reichweiten und Ausbeuten der H-Teilchen aus Aluminium von der Primärenergie mitgeteilt**. Aus den Versuchen konnte gefolgert werden, daß zwei verschiedene Prozesse bei unelastischen Zusammenstößen zwischen α-Teilchen und Atomkern auftreten. Bei dem ersten Prozeß werden die H-Teilchen der kürzesten Reichweitengruppe von etwa 30 cm Reichweite erzeugt, deren Ausbeute und Energie sich im Sinne der Primärenergie ändert. Die Entstehung dieser Gruppe wurde als normales Eindringen eines α-Teilchens in den Atomkern, den das α-Teilchen nach dem Zusammenstoß unter Abtrennung eines H-Teilchens wieder verläßt, gedeutet. Bei dem zweiten Prozeß werden zwei weiterreichende Gruppen erzeugt, die beide nur von α-Teilchen einer charakteristischen Reichweite hervorgerufen werden können, nicht aber von schnelleren oder langsameren α-Teilchen. Das Zustandekommen dieser beiden Gruppen wurde als Resonanzeffekt zwischen der Energie des α-Teilchens und Kerneigenschwingungen gedeutet, wobei das α-Teilchen nach dem Zusammenstoß im Atomkern bleibt.

---

* Hallesche Habilitationsschrift. Zusammen mit Teil I, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930.

** H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930, im folgenden als I zitiert. In I ist in Fig. 5 durch ein Versehen bei der Kurve mit $R_a = 3{,}0$ cm die Gruppe A um 10 Einheiten zu groß gezeichnet worden.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reichweiten und Ausbeuten dieser drei H-Strahlgruppen vom Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl mitgeteilt*.

Versuchsanordnung. Die in I beschriebene Versuchsanordnung war so eingerichtet, daß der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl durch Drehen des Präparathalters zwischen 0 und 135° beliebig variiert werden konnte. Das Schema der Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Das Näpfchen mit dem Poloniumpräparat P, das durch eine Goldfolie von weniger als 1 mm L.-Ä. verschlossen war, wurde auf einem Kreise um die Mitte der Al-Folie F, die drehbar angeordnet war, und so in die günstigste Lage zum Präparat und zur Kammeröffnung gebracht werden konnte, in die gewünschte Stellung gedreht.

Fig. 1.

Als mittleren Winkel ε zwischen Primär- und Sekundärstrahl bezeichnet man den Winkel, den die Achsen der Öffnungswinkel zwischen Präparat und Folie und zwischen Kammeröffnung und Folie miteinander bilden. Der Winkelbereich beträgt $\varepsilon \pm 26^0$. Mit einer Al-Folie von 19,2 mm L.-Ä. wurden bei den Winkeln $\varepsilon = 48$, 65, 105 und 135° Absorptionskurven für die H-Teilchen gemessen.

Da bei diesen Versuchen die Zahl der zu beobachtenden H-Teilchen am Ende der Absorptionskurven sehr gering war, sei im folgenden die Bestimmung der Ausbeuten für kleine H-Strahleffekte beschrieben. Die Ermittlung der Zahl der H-Teilchen erfolgt, wie in I gezeigt wurde, aus den Registrierungen von Verseuchungsteilchen plus H-Teilchen und von Verseuchungsteilchen allein. Ist N_1 die Gesamtzahl der in der Zeit t beobachteten Verseuchungsteilchen, N_2 die Zahl der in derselben Zeit beobachteten Verseuchungs- plus H-Teilchen, so ist die Zahl der H-Teilchen

$$N = N_2 - N_1 \pm \sqrt{N_1} \pm \sqrt{N_2} \tag{1}$$

$\sqrt{N_1}$ und $\sqrt{N_2}$ sind die durch die statistische Schwankung der Teilchenzahlen bedingten mittleren absoluten Fehler. Für N ist der mittlere absolute Fehler:

$$\pm \sqrt{N_1 + N_2}$$

und der mittlere relative Fehler:

$$F = \pm \frac{\sqrt{N_1 + N_2}}{N_2 - N_1}. \tag{2}$$

* Über die Ergebnisse wurde auf dem VI. Deutschen Physikertag in Königsberg berichtet. Phys. ZS. **31**, 943, 1930.

Um qualitativ den H-Strahleffekt zu ermitteln, wird man verlangen müssen, daß die Fehlerbereiche von N_1 und N_2 sich nicht überdecken. Es ist dann

$$N_2 > N_1 + \sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}.$$

Hieraus läßt sich nun die Mindestdauer für die Registrierung errechnen, die nötig ist zur qualitativen Ermittlung der Größe des H-Strahleffekts. Setzt man $N_1 = n_1 \cdot t$ und $N_2 = n_2 \cdot t$, wo t die Registrierdauer in Stunden, also n_1 und n_2 die stündlich beobachteten Teilchenzahlen bedeuten, so ergibt sich:

$$n_2 > n_1 + \frac{\sqrt{n_1}}{\sqrt{t}} + \frac{\sqrt{n_2}}{\sqrt{t}}$$

$$t > \frac{(\sqrt{n_1} + \sqrt{n_2})^2}{(n_2 - n_1)^2}.$$

Wählt man $n_1 = 0{,}5$, wie das bei den später aufgeführten Messungen beobachtet wurde, und $n_2 = 1{,}5$, also einen H-Strahleffekt von einem Teilchen pro Stunde, so ergibt sich für t

$$t > 3{,}72 \text{ Stunden.}$$

Das ist eine Registrierdauer, die bequem zu erreichen ist.

Wichtiger ist es aber zu wissen, wie lange bei einem H-Strahleffekt annähernd bekannter Größe registriert werden muß, um eine bestimmte Sicherheit des Ergebnisses zu erlangen. Aus Gleichung (2) folgt für den mittleren relativen Fehler

$$F = \pm \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{\sqrt{n_1 + n_2}}{n_2 - n_1},$$

also

$$t = \frac{n_1 + n_2}{(n_2 - n_1)^2} \cdot \frac{1}{F^2}. \tag{3}$$

In Gleichung (3) ist n_1, die stündliche Zahl der Verseuchungsteilchen, aus Vorversuchen genau bekannt, n_2 ermittelt man überschlagsmäßig durch einen Vorversuch.

Für das Beispiel $n_1 = 0{,}5$ und $n_2 = 1{,}5$ folgt aus Gleichung (3) eine Registrierdauer von 200 Stunden, wenn n_2 die stündliche Zahl der H-Teilchen, mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bestimmt werden soll. Das ist eine Zeitdauer, die praktisch viel zu hoch ist.

Da nun die Zeit t umgekehrt proportional F^2 ist, wird es zweckmäßig sein, in solchen Fällen, bei denen diese kleinsten H-Strahleffekte auftreten, mit geringerer Genauigkeit zu messen. Verlangt man nur 25% Genauigkeit,

so beträgt die Registrierdauer für das Zahlenbeispiel nur mehr 32 Stunden, und das ist leicht zu erreichen.

Dies Zahlenbeispiel bezieht sich auf die kleinsten H-Strahleffekte, die für Messungen nur in seltenen Fällen in Betracht kommen. Die geometrischen Dimensionen der hier verwendeten Apparatur waren so gewählt, daß bei den kleinsten Ausbeuten immer noch zwei bis drei H-Teilchen pro Stunde zu beobachten sind. Für zwei H-Teilchen pro Stunde würde sich eine Registrierdauer von 75 Stunden errechnen bei einem Fehler von 10%, und von 18,75 Stunden bei einem Fehler von 20%. Bei noch größeren Teilchenzahlen ist dann eine Meßgenauigkeit von 10% leicht zu erreichen, wenn man, wie das in der Regel geschah, eine Registrierdauer von etwa 12 Stunden wählt.

Ein Effekt von einem H-Teilchen pro Stunde dürfte demnach die untere Grenze der Beobachtungsmöglichkeit für diese Apparatur sein. Das Auflösungsvermögen für die Meßanordnung berechnet sich dann folgendermaßen. 0,1 der von einem Poloniumpräparat von 1000 elst. Einh. ausgesandten α-Teilchen gelangen auf die Versuchssubstanz, von der aus wiederum nur 0,1 der ausgesandten H-Teilchen in die Ionisationskammer gelangen. 1000 elst. Einh. senden pro Stunde $1{,}01 \cdot 10^{11}$ α-Teilchen in den ganzen Raumwinkel. Beobachtet man in der Ionisationskammer ein H-Teilchen pro Stunde, so entspricht das einer Ausbeute von einem H-Teilchen pro 10^9 α-Teilchen. Diese Ausbeute würde qualitativ noch nachgewiesen werden können.

Bei genaueren Messungen wird man schärfere Winkelbedingungen verlangen müssen, was den Ausbeutefaktor um ein bis zwei Zehnerpotenzen, je nach der Ausblendung, vergrößern würde. Ausbeuten von einem H-Teilchen pro 10^8 α-Teilchen sind, wenn man Präparatstärken von 2000 bis 3000 elst. Einh. verwendet, bei relativ scharfen Winkelbedingungen noch sicher zu ermitteln. Man sieht, daß mit mäßig starken Präparaten noch sehr kleine H-Strahlausbeuten mit Sicherheit festgestellt werden können.

Ergebnisse. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für jede der drei Reichweitengruppen ist die Änderung von Reichweite, Geschwindigkeit und Ausbeute mit dem Winkel verzeichnet. Die Geschwindigkeiten der H-Teilchen sind aus ihren Reichweiten berechnet nach der Geigerschen Formel

$$v = \text{const} \cdot \sqrt[3]{\frac{m}{e^2}}\, R,$$

wo e Ladung und m Masse der H-Teilchen bedeuten. Bezüglich der in Spalte 4 angegebenen Ausbeuten an H-Teilchen für die einzelnen Gruppen ist folgendes zu bemerken: Bei der Aufnahme einer Absorptionskurve für H-Teilchen mißt man innerhalb der Reichweite der Gruppe A die Summe der Ausbeuten von Gruppe A + B + C, innerhalb der Reichweite von Gruppe B die Summe der Ausbeuten von Gruppe B + C und am Ende der Absorptionskurve nur die Ausbeute für die Gruppe C allein. Man hat also, um aus der Absorptionskurve die Besetzungszahlen für die einzelnen Gruppen zu erhalten, immer von der im Absorptionsbereich der zu untersuchenden Gruppe gemessenen Ausbeute, die im Absorptionsbereich der nächstfolgenden Gruppe gemessene Ausbeute zu subtrahieren. Auf diese Weise sind die in Spalte 4 der Tabelle 1 eingezeichneten Werte gewonnen worden.

Tabelle 1.

Winkel	Reichweite in cm Luft	v_H beob. in 10^9 cm/sec	Ausbeute pro 10^8 α-Teilchen für die einzelne Gruppe
	Gruppe A.		
0°	29	3,15	38
48	27	3,07	32
65	26	3,04	31
105	23	2,91	24
135	19	2,74	24
	Gruppe B.		
0	47,5	3,72	12
48	46	3,67	11
65	43	3,59	10
105	39	3,48	10
135	36	3,38	8
	Gruppe C.		
0	58	3,97	9
48	55	3,90	9
65	50	3,78	9
105	46	3,67	9
135	42	3,57	9

In Fig. 2 sind die bei den Winkeln $\varepsilon = 0$, 65 und 135° gemessenen Absorptionskurven der H-Teilchen dargestellt. Die Messungen bei den Winkeln 48 und 105° sind der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen. Aus Tabelle 1 und Fig. 2 ist ersichtlich, daß mit wachsendem Winkel in allen drei Gruppen sowohl die Zahl der H-Teilchen als auch ihre Reichweiten abnehmen. Die Ausbeuten in den einzelnen Gruppen sind beim Winkel 135° um etwa 30% geringer als beim Winkel 0°. Bei der Gruppe A ist die

Änderung der Besetzungszahlen etwas größer, bei Gruppe C erfolgt innerhalb der Meßgenauigkeit, die hier wegen der sehr geringen H-Teilchenzahlen nur etwa 25% beträgt, keine Abnahme. Die Zahl der H-Teilchen ändert sich demnach nicht wesentlich mit dem Winkel, ein Ergebnis, das für die Ausbeuterechnung von Wichtigkeit ist.

Zur Berechnung der Ausbeuten wurde bisher immer eine gleichmäßige Verteilung der H-Teilchen über alle Winkelbereiche vorausgesetzt, und diese Voraussetzung erweist sich nun für das Al in bezug auf die *Besetzung der einzelnen Gruppen* als richtig. Für eine *bestimmte Absorptionsdicke* kann sich jedoch die Zahl der H-Teilchen mitunter bei wachsendem Winkel sehr erheblich ändern. Aus Tabelle 1 und Fig. 2 erhellt, daß bei 20 cm Absorption beim Winkel 0° die Zahl der H-Teilchen dreimal größer ist,

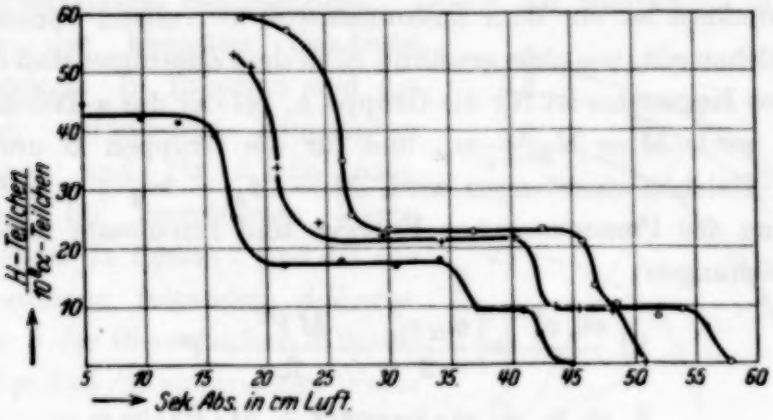


Fig. 2.

als beim Winkel 135°. Der Grund hierfür ist, daß die Reichweite der Gruppe A bei 0° etwa 29 cm beträgt gegenüber nur 19 cm bei 135°.

Man mißt also bei 20 cm Absorption beim Winkel 135° nur die Gruppen B und C, während bei 0° noch die sehr stark besetzte Gruppe A mit gemessen wird. Ähnliches findet man bei 40 cm Absorption, wo beim Winkel 0° die Gruppen B und C gemessen werden, beim Winkel 135° nur die Gruppe C allein, und bei 50 cm Absorption, wo bei 0° noch die Gruppe C vorhanden ist, bei 135° hingegen keine H-Teilchen mehr nachweisbar sind, da die Gruppe C bereits bei 42 cm das Ende ihrer Reichweite hat.

Theoretische Deutung der Ergebnisse. Wenn der Zustand des α-Teilchens nach dem Zusammenstoß mit dem Atomkern bekannt ist, läßt sich aus Energie- und Impulssatz die Änderung der Geschwindigkeit der H-Teilchen mit dem Winkel berechnen. Nach den in I beschriebenen Ergebnissen wird für die Gruppen B und C das α-Teilchen nach dem Zusammenstoß vom Atomkern gebunden, bei der Gruppe A fliegt das α-Teilchen mit sehr

kleiner Geschwindigkeit weiter. Vernachlässigt man im zweiten Falle die Energie des α-Teilchens nach dem Zusammenstoß, so ist für alle drei Gruppen der Zustand des α-Teilchens nach dem Zertrümmerungsprozeß bekannt, aus Energie- und Impulssatz läßt sich also die Änderung der H-Strahlgeschwindigkeit mit dem Winkel berechnen*. Es seien

Fig. 3.

m_α und v_α Masse und Geschwindigkeit des α-Teilchens vor dem Zusammenstoß;

m_H und v_H Masse und Geschwindigkeit des herausfliegenden H-Teilchens,

M und V Masse und Geschwindigkeit des Kernrestes nach dem Zusammenstoß.

Der Atomkern ist vor dem Zusammenstoß als ruhend vorausgesetzt, für das α-Teilchen gilt, wie oben erwähnt, nach dem Zusammenstoß dasselbe. Die Masse des Kernrestes ist für die Gruppe A, bei der das α-Teilchen nicht eingefangen wird, $M = M_{Al} - m_H$ und für die Gruppen B und C, bei denen das α-Teilchen eingefangen wird, $M = M_{Al} - m_H + m_\alpha$; P ist die Energietönung des Prozesses. Aus Energie- und Impulssatz folgen dann die drei Gleichungen:

$$1. \quad \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} = \frac{m_H v_H^2}{2} + \frac{M V^2}{2} - P$$

$$2. \quad m_\alpha v_\alpha = m_H v_H \cos\Theta + M \cdot V \cdot \cos\psi$$

$$3. \quad 0 = m_H v_H \sin\Theta + M \cdot V \sin\psi.$$

Die obenstehende Skizze (Fig. 3) erläutert die Winkelbezeichnungen. Aus den drei Gleichungen folgt für die Geschwindigkeit der H-Teilchen:

$$v_H^2 - 2 v_H \cdot \cos\Theta \cdot \frac{m_\alpha v_\alpha}{M + m_H} = \frac{m_\alpha v_\alpha^2 (M - m_\alpha)}{m_H (M + m_H)} + \frac{2P}{m_H\left(1 + \frac{m_H}{M}\right)}. \quad (4)$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$d = \frac{m_\alpha v_\alpha}{M + m_H}; \; r^2 - d^2 = \frac{m_\alpha v_\alpha^2 (M - m_\alpha)}{m_H (M + m_H)} + \frac{2P}{m_H\left(1 + \frac{m_H}{M}\right)}, \quad (5)$$

so ergibt sich

$$v_H^2 - 2 v_H \cos\Theta \cdot d + d^2 = r^2. \quad (6)$$

* Vgl. W. Bothe, ZS. f. Phys. **51**, 613, 1928.

Die Geschwindigkeitsvektoren liegen auf einem Kreise, dessen Mittelpunkt in der Richtung der α-Strahlen um den Betrag d gegen den Nullpunkt verschoben ist.

Die Energietönung P, das ist der Überschuß der Energie von H-Teilchen + Atomkern gegenüber der Energie des α-Teilchens, das auf den Kern trifft, berechnet sich aus Gleichung (5) folgendermaßen:

$$P = \frac{m_H r^2}{2} \cdot \frac{M + m_H}{M} + \frac{m_a v_a^2}{2} \left(\frac{m_a m_H}{M + m_H} - m_H \right). \qquad (7)$$

Aus dem beobachteten r und der Energie des α-Teilchens läßt sich danach P berechnen.

Fig. 4 zeigt die aus Tabelle 1 entnommenen Geschwindigkeitswerte in ein Polarsystem eingezeichnet. Durch die Meßpunkte sind nach der Methode der kleinsten Quadrate Kreise gelegt. In Tabelle 2 sind die empirisch gefundenen Konstanten verzeichnet und für d die nach Gleichung (5) berechneten Werte hinzugesetzt. In Spalte 2 sind die aus den Messungen folgenden d-Werte, in Spalte 3 die theoretischen d-Werte und in Spalte 4 die empirischen Werte von r eingetragen. Da die Geschwindigkeitswerte sich aus $v = a\sqrt[3]{R}$ berechnen, sind sie mit einer Genauigkeit von etwa 1% zu ermitteln. In Fig. 4 erkennt man, daß die Meßpunkte mit großer Genauigkeit auf den Kreisen liegen. Da sich d als Differenz zweier Größen, nämlich der Geschwindigkeit nach vorwärts minus der Geschwindigkeit nach rückwärts, die um eine Zehnerpotenz größer sind als d, ergibt, so sind die d-Werte nur mit einer Genauigkeit von etwa 13% zu ermitteln. Man sieht aus Tabelle 2 durch Vergleich der empirischen und der theoretischen d-Werte, daß beide innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen. Bei den Gruppen A und B sind die Reichweiten genauer zu messen als bei Gruppe C, bei der die Ausbeuten sehr gering sind.

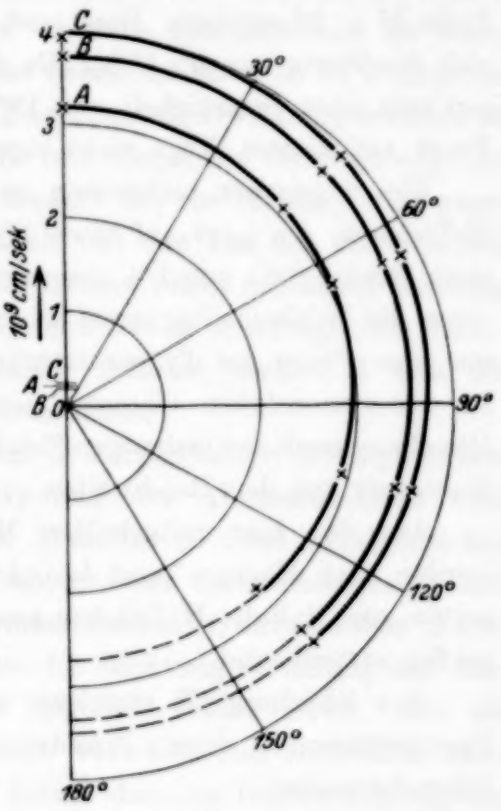


Fig. 4.

Tabelle 2.

Gruppe	d beobachtet in 10^9 cm/sec	d berechnet in 10^9 cm sec	r beobachtet in 10^9 cm/sec
A	0,22	0,24	2,94
B	0,18	0,18	3,52
C	0,23	0,20	3,73

Die Rechnung gestattet eine direkte Entscheidung der Frage, ob das α-Teilchen bei dem Zertrümmerungsprozeß eingefangen wird, oder ob es den Atomkern gemeinsam mit dem Proton wieder verläßt. Die Änderung der Protonengeschwindigkeit mit dem Winkel ist in beiden Fällen verschieden, denn sie hängt ab von $d = \frac{m_a v_a}{M + m_H}$ und im ersten Falle wird ja, wie oben gezeigt, $M = M_{Al} - m_H$, im zweiten Falle $M = M_{Al} - m_H + m_a$, Aluminium würde im ersten Falle $M = 30$ und im zweiten Falle $M = 26$ ergeben. Berechnet man d für beide Fälle, so unterscheiden sich die Werte nur um 15%. Da das aus den Messungen zu ermittelnde d nur mit einer Genauigkeit von 13% bekannt ist, läßt sich zunächst diese Frage auf diesem Wege nicht experimentell entscheiden.

Um d genauer bestimmen zu können, müßten die Reichweiten der H-Teilchen, die jetzt auf etwa 5% genau ermittelt werden können, mit einer Genauigkeit von 1% gemessen werden. Das ist nur dann erreichbar, wenn die Winkelbedingungen schärfer gewählt werden können, es ist also nur eine Frage der Präparatstärke. Die Geschwindigkeiten können, da zu Absorptionsfolien Glimmer verwendet war, für den die Geigersche Beziehung nach den bisherigen Erfahrungen recht genau gilt, mit genügender Sicherheit aus den Reichweiten ermittelt werden.

Aus den hier mitgeteilten Messungen kann deshalb nur gefolgert werden, daß Energie- und Impulssatz bei den Zertrümmerungsprozessen gelten, und daß die H-Teilchen aus Al über alle Richtungen nahezu gleichmäßig verteilt sind.

Aus Gleichung (7) errechnet sich für die Gruppen A, B und C die Energietönung P durch Einsetzen der gefundenen r-Werte aus Tabelle 2 folgendermaßen.

Gruppe A. Nach den Ausführungen von I ist die Energie der H-Teilchen innerhalb der Meßgenauigkeit gleich der Energie der α-Teilchen, P wird also nahezu gleich Null. Durch Einsetzen von

$$r = 2{,}94 \cdot 10^9 \text{ cm/sec} \quad \text{und} \quad \frac{m_a v_a^2}{2} = 8{,}34 \cdot 10^{-6} \text{ Erg}$$

ergibt sich für P etwa $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ Erg.

Gruppe B.

$$r = 3{,}52 \cdot 10^9 \text{ cm/sec}; \quad \frac{m_a v_a^2}{2} = 6{,}06 \cdot 10^{-6} \text{ Erg}.$$

Für P ergibt sich:

$$P = 5{,}56 \cdot 10^{-6} \text{ Erg}.$$

Gruppe C.

$$r = 3{,}73 \cdot 10^9 \text{ cm/sec}; \quad \frac{m_a v_a^2}{2} = 7{,}71 \cdot 10^{-6} \text{ Erg}.$$

Für P folgt:

$$P = 5{,}45 \cdot 10^{-6} \text{ Erg}.$$

Für die Gruppen B und C ist demnach innerhalb der Meßgenauigkeit die Energietönung dieselbe. Dieser Energieüberschuß entspricht etwa der Energie eines α-Teilchens von 2 cm Reichweite in Luft. Aus der Gleichheit von P für die Gruppen B und C kann gefolgert werden, daß in beiden Fällen das eingefangene α-Teilchen auf dasselbe Energieniveau im Kern herunterfällt. Ist dies Energieniveau das tiefste im Kern, so ist P gegeben durch die Differenz der Packeffekte der Elemente mit den Atomgewichten 30 und 27. P ist dann zu erklären durch die beim Zupacken des eingefangenen α-Teilchens freiwerdende Energie, vermindert um die (kleine) Ablösungsarbeit für das H-Teilchen. Ein Vergleich mit den aus den Astonschen Massenbestimmungen gewonnenen Packeffekten* würde mit dieser Deutung nicht im Widerspruch stehen. Da die Packeffekte in dem fraglichen Atomgewichtsbereich nur größenordnungsmäßig bekannt sind, läßt sich ein genauerer Vergleich zunächst nicht durchführen.

Diskussion der Ergebnisse. Aus den in I mitgeteilten Meßergebnissen folgte, daß für den Zertrümmerungsprozeß des Aluminiumkerns zwei Quantenprozesse maßgebend sind. Im Anschluß an diese Ergebnisse hat G. Beck** mit dem mathematischen Apparat der Quantenmechanik und unter Zugrundelegung eines kugelsymmetrischen Gamowschen Kernmodells für die beiden Quantenprozesse die Richtungsverteilung der Ausbeute an H-Teilchen berechnet. Als Ergebnis findet Beck, daß die Richtungsverteilung der H-Teilchen nach vorwärts und rückwärts nicht symmetrisch ist, daß aber in beiden Fällen dieselbe Größenordnung der Ausbeuten zu erwarten ist. Bei der Abschätzung des Betrages der Ausbeute findet Beck für die Resonanzgruppen eine Ausbeute von etwa $2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$, während unsere Messungen für die Gruppen B und C

* Vgl. G. Houtermans, Ergebn. d. exakt. Naturw. **9**, 218, 1930.
** G. Beck, ZS. f. Phys. **64**, 22, 1930.

je etwa $1 \cdot 10^{-7}$ $\frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$ ergaben. Da die Abschätzung der Ausbeuten auf theoretischem Wege nur sehr roh möglich ist, kann die Übereinstimmung beider Werte als recht befriedigend angesehen werden. Die Meßergebnisse sind mit den theoretischen Anschauungen demnach recht gut im Einklang.

Eine weit weniger gute Übereinstimmung zeigt der Vergleich mit den Meßergebnissen anderer Autoren. Bei der Diskussion der Vorwärtsmessungen in I wurde gezeigt, daß sich die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte besser zur Deckung bringen lassen, als es bisher möglich war. Bei den Rückwärtsversuchen ist das nicht der Fall. Die Rückwärtsmessungen sind schon früher vom Verfasser* ausführlich diskutiert worden, es sei daher an dieser Stelle nur auf die Abweichungen unserer Ergebnisse von denen anderer Beobachter eingegangen. Die erheblichen Diskrepanzen in den Ausbeuten zeigen sich bei kleinen H-Strahlreichweiten. Da bei den Rückwärtsmessungen keine natürlichen H-Teilchen auftreten, können die Atomtrümmer mit kurzen Reichweiten sicher erfaßt werden. Unsere Messungen beginnen bei einer Absorption von 50 mm Luft. Zwischen 50 und 150 mm Absorption ändert sich die Zahl der H-Teilchen nicht, die Ausbeute beträgt in diesem Absorptionsbereich $0{,}42 \cdot 10^{-6}$ $\frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$. Bei früheren Messungen fand Verfasser bei einer Absorption von 43 mm eine Ausbeute von 0,06 H-Teilchen pro Million α-Teilchen. Damals wurde aber eine Primärreichweite von nur 3 cm verwendet. Diese geringe Ausbeute ist durch die im Teil 2 beschriebenen Versuche zu erklären und bildet keinen Widerspruch zu den jetzigen Ergebnissen. Bei 3 cm Primärreichweite treten nur die Gruppen A und B auf, Gruppe C ist nicht mehr angeregt. Die Zahl der α-Teilchen in Gruppe A nimmt sehr stark mit der Primärenergie ab, sie beträgt bei 3 cm-α-Teilchen nur noch etwa 0,08 H-Teilchen pro Million α-Teilchen. Nach rückwärts nimmt die Teilchenzahl um etwa 30% ab, Gruppe B ist nach rückwärts mit 0,08 H-Teilchen pro Million α-Teilchen besetzt, so daß sich bei 3 cm Primärreichweite nach diesen Ergebnissen eine Ausbeute von etwa 0,13 H-Teilchen pro Million α-Teilchen ergibt. Bei den früheren Messungen lag der untersuchte Effekt sehr nahe der Grenze des Nachweisbaren, so daß die damaligen Angaben nur als größenordnungsmäßig zu werten waren. Man sieht aus diesem Beispiel, welch wesentlichen Einfluß die Energie der Primärstrahlung auf die Ausbeuten hat. Aus diesem Grunde ist der von Rutherford und

* H. Pose, ZS. f. Phys. **60**. 156, 1930.

Chadwick* gefundene Wert von zwei H-Teilchen pro Million α-Teilchen bei einer Absorption zwischen 40 und 80 mm unter Verwendung der sehr viel energiereicheren α-Strahlung des RaC mit den durch Po-α-Strahlen erhaltenen Werten von Schmidt** und Fränz***, die eine Ausbeute von zehn H-Teilchen pro Million α-Teilchen bei 50 mm Absorption finden, nicht in Einklang zu bringen. Diese Werte liegen also wesentlich höher als die von uns gefundenen. Welche Ursachen diese großen Diskrepanzen bedingen, läßt sich vorerst nicht übersehen.

Zum Schluß sei noch eine Reihe von Messungen erwähnt, die Bothe**** und Fränz† bezüglich der Reichweiten und Ausbeuten der Atomtrümmer des Bors angestellt haben. Bothe und Fränz†† fanden schon bei früheren Messungen, daß bei der Zertrümmerung des Bors drei Reichweitengruppen von H-Teilchen auftreten. Versuche über die Abhängigkeit der Ausbeuten und Reichweiten der H-Teilchen in den einzelnen Gruppen von der Primärenergie und vom Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl ergaben zum Teil wesentlich andere Ergebnisse als beim Al. Alle drei Gruppen zeigen sowohl bezüglich der Reichweiten als auch bezüglich der Ausbeuten Abnahme mit der Primärenergie. Die Untersuchung der Richtungsverteilung ergibt für die zweite und dritte Gruppe keine wesentliche Änderung der Ausbeute mit dem Winkel, während die erste Gruppe, die beim Winkel 0° eine Reichweite von etwa 20 cm besitzt, bei einem Winkel von 45° aus dem gemessenen Absorptionsbereich, der bei 90 mm beginnt, verschwunden ist. Die Änderung der Reichweiten in den Gruppen 2 und 3 mit dem Winkel steht mit der Theorie nicht im Einklang. Bothe bringt dies in Zusammenhang mit der von ihm und Becker††† kürzlich gefundenen harten γ-Strahlung, die bei Zertrümmerungsprozessen einiger Leichtelemente auftritt, und diskutiert die Möglichkeit, daß außer den H-Teilchen harte γ-Strahlen ausgesandt werden.

Um allgemeinere Schlüsse über den Mechanismus des künstlichen Atomzerfalls ziehen zu können, wird es notwendig sein, eine Reihe von Elementen in ähnlicher Weise systematisch zu untersuchen. Vorerst muß man sich damit begnügen, den Zertrümmerungsvorgang für die unter-

---

* E. Rutherford u. J. Chadwick, l. c.
** E. A. W. Schmidt, l. c.
*** H. Fränz, Phys. ZS. **30**, 381, 1930.
**** W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930.
† H. Fränz, ZS. f. Phys. **63**, 370, 1930.
†† W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.
††† W. Bothe u. H. Becker, Die Naturwissensch. **18**, 705, 1930.

suchten Einzelfälle verstehen zu können. Nach der verhältnismäßig guten Übereinstimmung von Experiment und Theorie scheinen die Vorstellungen, die man sich auf Grund der Anschauungen der Quantenmechanik von dem Eindringen eines α-Teilchens in den Al-Kern zu machen hat, im wesentlichen der Wirklichkeit zu entsprechen.

Durch mannigfache Ratschläge und zur Verfügung gestellte Apparate sind diese Untersuchungen von verschiedenen Seiten unterstützt worden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Halle, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Beiträge zur Kenntnis der Photoelektrizität.

Von **Johannes Werner** in Münster i. W.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1930.)

Es wird gezeigt, daß die von Robinson beobachtete Verringerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit unter dem Einfluß der Emission nur an gasbeladenen Metallen auftritt. Der Einfluß der Gasschicht beruht auf der Bildung einer schlechtleitenden Sperrschicht, durch die die Metalloberfläche eine einem schlechten Leiter ähnliche Konstitution erhält. Die Erscheinung selbst erklärt sich damit im Hinblick auf die an Salzen gefundenen Ergebnisse durch eine Verarmung der Oberfläche an Elektronen.

§ 1. Einleitung. Im Jahre 1912 hat J. Robinson* gefunden, daß Metallplatten unter dem Einfluß der Bestrahlung lichtelektrisch ermüden und sich darauf im Dunkeln erholen. Er konnte feststellen, daß die Ursache der Ermüdung nicht dem Lichte selbst, sondern der durch das Licht bewirkten Elektronenemission zuzuschreiben ist; denn Zink- und Aluminiumplatten — auf diese beschränkte sich die Untersuchung — zeigten bei Bestrahlung keinerlei Empfindlichkeitsverminderung, wofern die Elektronenabgabe durch eine positive Kathodenspannung verhindert wurde. Wurden dagegen die Platten bei dem Potential Null bestrahlt, so daß Elektronen emittiert wurden, so zeigte sich eine starke Ermüdung. Abblenden des Lichtes ließ den Photostrom in wenigen Minuten wieder zu seiner alten Höhe ansteigen.

Bei den Salzen habe ich** ähnliche Erscheinungen gefunden. Diese ließen sich durch die Annahme erklären, daß bei der Emission eine Verarmung der Oberfläche an Elektronen eintritt. Verhindert man die Emission durch Abblenden des Lichtes, so erholt sich die Oberfläche. Die Erholung geschieht schneller, wenn man das Licht wirken läßt und gleichzeitig durch ein positives Kathodenpotential dafür sorgt, daß keine Elektronen entweichen können. Im Licht regeneriert sich somit die Oberfläche schneller als im Dunkeln. Ob das Salz ermüdet bzw. sich erholt, hängt lediglich von dem Verhältnis der Abspaltungs- zur Emissionsgeschwindigkeit der Elektronen ab; je nach diesem Verhältnis ergeben sich fallende oder steigende Kurven.

Die Erscheinungen sind somit bei den Salzen ganz ähnliche, wie bei den von Robinson untersuchten Metallen. Aber die Übertragung der

---

* J. Robinson, Phil. Mag. (6) **23**, 255, 1912.

** J. Werner, ZS. f. Phys. **57**, 192, 1929.

Hypothese von der Verarmung der Oberfläche an Elektronen, die bei den Salzen alle Erscheinungen erklärt, auf die Metalle ist überaus bedenklich; denn es ist wegen des großen Elektronenreichtums und der leichten Beweglichkeit der Elektronen nicht einzusehen, wie bei den letzteren eine Verarmung eintreten kann. Andererseits spricht aber die vollständige Analogie der Erscheinungen bei den Metallen und den Salzen dafür, daß ein Zusammenhang bestehen muß. Diesen aufzuklären ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

§ 2. Die Versuchsanordnung. Die Photozelle aus Messing (Durchmesser 110, Höhe 140 mm), innen mit oxydiertem Eisenblech ausgekleidet,

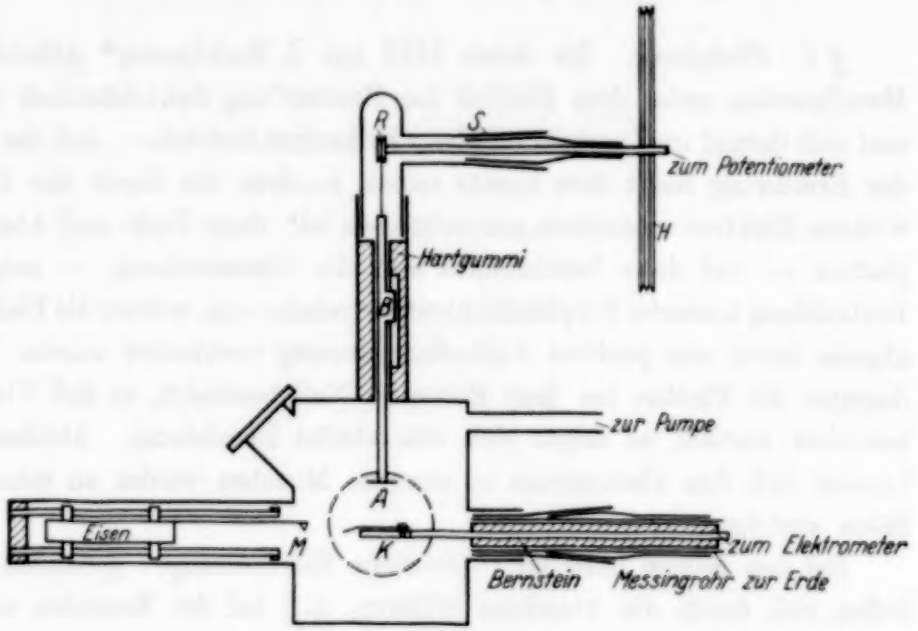


Fig. 1. ($^1/_6$ natürlicher Größe.)

enthielt einen elektromagnetisch betriebenen Schaber und eine Vorrichtung zur Messung des zwischen den Elektroden herrschenden Kontaktpotentials (Fig. 1).

Die Schabvorrichtung war der von Dümpelmann und Hein* benutzten nachgebildet. Zur Erzielung guter Wirkung mußte für möglichst starken Druck des Schabers auf die Oberfläche gesorgt werden. Zu dem Zweck wurde das Stahlmesser M so angebracht, daß die Schneide etwa 2 mm tiefer als die Kathodenoberfläche lag. Um dem Druck des Schabers den erforderlichen Widerstand entgegensetzen zu können, wurde die Kathode durch dicke Messingstangen gehalten. Letztere waren, durch Bernstein

* R. Dümpelmann u. W. Hein, ZS. f. Phys. **22**, 368, 1924.

isoliert, von einem Messingrohr umgeben, das in den Schliff eingekittet war und als elektrostatischer Schutz diente. Der Druck war so groß, daß die zur Untersuchung gelangenden Oberflächen durch wenige Hin- und Herbewegungen des Schabers vollständig erneuert wurden.

Zur Messung des Kontaktpotentials wurde die Thomsonsche* Methode angewandt. Die aus oxydiertem Eisenblech bestehende Anode *A* war an einem Messingstab befestigt, der sich in einem Zylinder aus Hartgummi bewegen ließ. Durch Drehen des Schliffes *S* wurde der die Anode tragende dünne Platindraht auf der Rolle *R* aufgewickelt. Um das Heben und Senken der Anode vom Beobachtungsplatz aus betätigen zu können, war am Ende des Schliffes ein mit zwei Nuten versehenes Holzrad *H* befestigt, von dem aus zwei Fäden über Rollen zum Beobachtungsplatz führten. Der Durchmesser des Holzrades war so groß, daß kein merklicher Zug auf die Schliffachse ausgeübt wurde. Durch den Ansatz *B*, der sich in einer Nute des Hartgummistopfens bewegte, war die Anode gegen Drehung gesichert. Gleichzeitig diente dieser Ansatz als Anschlag gegen die Enden der Nute, wodurch stets dieselben Abstandsänderungen erreicht wurden.

Die Kathode *K* war 20 mm breit und 40 mm lang. Sie wurde auf die Messingstangen aufgeschraubt und stand bei allen Versuchen mit dem Elektrometer in Verbindung. Die Anode *A* war eine kreisrunde Scheibe von 20 mm Durchmesser. An ihr lag das zur Beschleunigung bzw. Verzögerung der Elektronen dienende Potential. Letzteres wurde von einem Potentiometer abgenommen und durch ein im Nebenschluß liegendes Voltmeter mit einem Meßbereich von 100 Skalenteilen pro Volt ständig kontrolliert.

Belichtet wurde mit der Quarz-Quecksilberlampe. Durch weite Bohrungen konnte es erreicht werden, daß innerhalb 5 Minuten der Druck von 1 mm auf 10^{-6} mm Hg fiel. Wegen weiterer Einzelheiten der Versuchsanordnung verweise ich auf meine frühere Arbeit.

§ 3. Die Kontaktpotentialbestimmung. Hinsichtlich der Kontaktpotentialbestimmung verweise ich auf die Arbeit von W. Ende**. Wie dort wurde das Kontaktpotential aus den Elektrometeraufladungen graphisch ermittelt. Die Genauigkeit betrug $\pm$ 0,1 Volt.

§ 4. Orientierende Versuche. Robinson führte seine Messungen am Zink und Aluminium durch. Dementsprechend gelangten in erster Linie

* W. Thomson, Phil. Mag. **46**, 82, 1898.

** W. Ende, Jahrbuch des Forschungsinstituts der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft **1**, 216, 1928/29.

diese beiden Metalle zur Untersuchung. Darüber hinaus wurden die Versuche auf Platin, CdJ_2, $PbCl_2$ und KNO_3 ausgedehnt.

Wie bei Robinson wurden die zu untersuchenden Platten zunächst mit einem stählernen Schaber gereinigt. Darauf wurden sie in die Photozelle eingesetzt und diese möglichst schnell evakuiert.

Vor Beginn der beabsichtigten Untersuchung wurden zunächst *Dunkelversuche* angestellt, derart, daß das Licht abgeblendet und nur in bestimmten Zeitabständen die Emission im Lichte gemessen wurde*. *Diese Dunkelversuche ergaben stets ein starkes Ansteigen der Emission* (Fig. 2; Ordinate—Elektrometerausschlag, Abszisse—Zeit)**. Da sämtliche Versuchsbedingungen außerordentlich konstant gehalten werden konnten, mußte diese Inkonstanz ihre Ursache in einer Änderung der Oberfläche haben. *Alle untersuchten Metalle und ebenso die Salze zeigten dieses Steigen; es mußte daher die Oberfläche bei allen diesen Substanzen sich gleichartig ändern.*

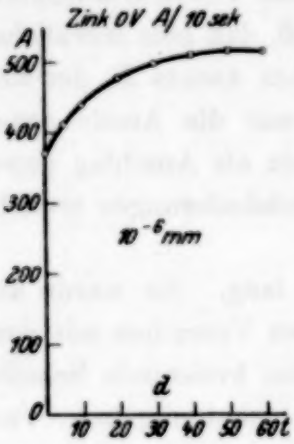


Fig. 2.

Da völlige Konstanz der Emission für die geplante Untersuchung unbedingte Voraussetzung war, so mußte zunächst die Ursache der Emissionssteigerung festgestellt werden. Darauf galt es Versuchsverhältnisse zu schaffen, die eine derartige Erscheinung ausschlossen.

Somit zerfällt die vorliegende Arbeit in zwei Teile. Der erste Teil behandelt die Dunkelversuche, die sich mit der Frage nach der Ursache der beobachteten Emissionssteigerung befassen. Der zweite Teil enthält die Bestrahlungsversuche, denen die Frage nach der Ursache der Emissionsänderung bei Bestrahlung zugrunde liegt.

§ 5. Die Dunkelversuche. Da Robinson einen derartigen Anstieg nicht beobachtet hat, so müssen sich seine Versuchsbedingungen von den meinigen unterscheiden. Es liegt der Gedanke nahe, daß der Druck ein verschiedener war.

Robinson gibt für die Güte seines Vakuums kein Maß an. Da aber die Arbeit bereits im Jahre 1912 ausgeführt wurde, zudem ohne Kohle und flüssige Luft, dürfte das Vakuum 10^{-2} mm Hg nicht überschritten

* Robinson untersuchte die Emission bei dem Potential Null. Dementsprechend wurden die Platten bei 0 Volt bestrahlt.

** Der Buchstabe *d* bedeutet, daß das Licht abgeblendet war und nur während der kurzen Zeit der Messung (10 bis 60 Sekunden) wirkte.

haben. Bei den vorliegenden Versuchen betrug das Vakuum stets 10^{-6} mm Hg. Zur Prüfung der Frage, ob der Unterschied in der Höhe des Vakuums für das entgegengesetzte Resultat verantwortlich ist, wurden die weiteren Versuche zunächst im Vakuum von 10^{-2} mm und anschließend im Vakuum von 10^{-6} mm Hg ausgeführt. *Es ergab sich in allen Fällen Konstanz der Emission im niedrigen (vgl. Fig. 3, I), starkes Steigen derselben im hohen Vakuum (vgl. Fig. 3, II).*

Die Erscheinungen erklären sich leicht, wenn man annimmt, daß das niedrige Vakuum nicht imstande ist, die adsorbierte Gasschicht merklich zu beeinflussen, das hohe Vakuum dagegen in der Lage ist, diese Schicht mehr oder weniger zum Verschwinden zu bringen. Trifft diese Annahme zu, so muß die Emissionsänderung um so deutlicher in Erscheinung treten, je ausgeprägter die Gasschicht ist. Mit Rücksicht darauf wurden bei den folgenden Versuchen die Platten nicht wie bisher sofort nach dem Reinigen der Oberfläche ins Vakuum gebracht, sondern zunächst 12 Stunden lang mit Luft von Atmosphärendruck in Berührung gelassen.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die Photozelle zunächst bis zu einem Druck von 10^{-2} mm Hg evakuiert und anschließend die Emission gemessen wurde*. Darauf wurde die Photozelle mit der Diffusionspumpe verbunden. Nach Erreichen eines Druckes von 10^{-6} mm Hg, was stets in 5 Minuten gelang, wurde wieder die Emission der Platte bestimmt.

Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Fig. 3. *Im Vakuum von* 10^{-2} mm Hg *ist die Emission konstant (Fig. 3, I). Nach Auspumpen auf* 10^{-6} mm Hg *nimmt die Emission dagegen zeitlich zu, trotzdem der Druck konstant bleibt, und erreicht erst nach etwa 1 Stunde einen konstanten Endwert (Fig. 3, II).*

Dieser konstante Endwert hat seine Ursache zweifellos in einem von der Höhe des Vakuums abhängigen Gleichgewicht der adsorbierten Schicht.

Handelt es sich bei der beobachteten Steigerung der Emission um die Wirkung der adsorbierten Gasschicht, so muß eine Verringerung der Emission eintreten, wenn die Oberflächen nach dem Evakuieren wieder mit Gasen in Berührung kommen. Die zur Prüfung dieser Annahme durchgeführten Versuche wurden in der Weise angestellt, daß zunächst

* Durch den Aufenthalt der Platte in Luft von Atmosphärendruck verringerte sich die Emission derart, daß dieselbe bei dem Potential Null oft kaum mehr meßbar war, in vielen Fällen sogar vom Rückstrom übertroffen wurde. Aus diesem Grunde wurden die Versuche nunmehr stets bei einem Potential ausgeführt, das etwa einem Viertel des Sättigungsstroms entsprach und vor jedem Versuch durch Aufnahme der Stromspannungskurve bestimmt wurde. Eine Ausnahme hiervon bilden die Versuche am Platin, das stets bei dem Potential Null untersucht werden konnte.

wieder Luft bis zu einem Druck von 10^{-2} mm Hg eingeleitet und anschließend die Emission gemessen wurde. *Es ergab sich, daß die Emission zwar gesunken war, aber noch weit über ihrem ursprünglichen Werte lag (Fig. 3, III). Dieses Resultat, das darauf zurückzuführen ist, daß die im Hochvakuum verringerte adsorbierte Schicht trotz des ursprünglichen Druckes ihren alten Wert noch nicht wieder erreicht hatte, änderte sich auch in Tagen nicht erheblich. Wurde jedoch 12 Stunden lang trockene Luft von Atmosphärendruck in die Zelle eingeleitet, so zeigten sich nach erfolgtem Evakuieren im Vakuum von* 10^{-2} mm Hg *wieder die ursprünglichen Verhältnisse (Fig. 3, IV).*

Dieser Verringerung der Emission folgte in völlig gleicher Weise, wie oben beschrieben, die Steigerung, sobald die Diffusionspumpe zugeschaltet

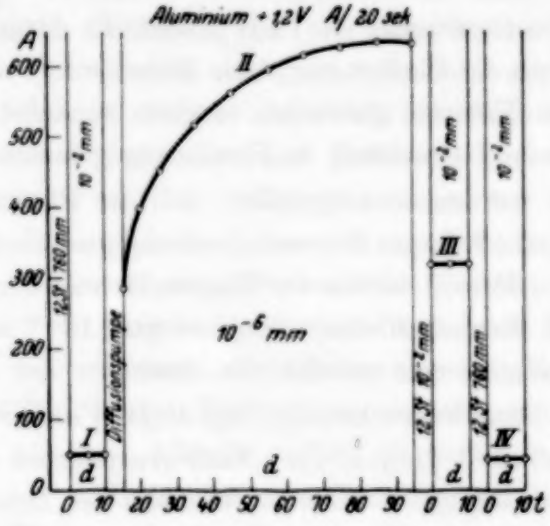


Fig. 3.

wurde. Das Spiel ließ sich beliebig oft wiederholen, ein Zeichen, daß es sich um einen völlig reversiblen Prozeß handelt.

Die Verringerung der Emission als Folge der Gasadsorption ist in der Literatur als lichtelektrische Ermüdung bekannt. Wir haben es also bei der beobachteten Steigerung der Emission im Hochvakuum mit einem Rückgängigwerden der lichtelektrischen Ermüdung zu tun, ein Prozeß, der bislang nur durch Schaben oder Glühen erzielt wurde.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die Wirkung der adsorbierten Gasschicht zustande kommt. Die Schicht kann 1. direkt wirken, indem sie den Austritt der Elektronen erschwert bzw. deren Geschwindigkeit herabsetzt, oder 2. indirekt durch Änderung des Kontaktpotentials. Daß letzteres in starkem Maße vom Gasgehalt der Oberfläche abhängig ist, ist bekannt.

Dabei ist diese Abhängigkeit eine verschiedene, je nachdem es sich um adsorbiertes oder absorbiertes Gas handelt. Entsprechend der Empfindlichkeit der Oberfläche durchläuft nämlich das Kontaktpotential bei der Entgasung ein Maximum, indem es sich bei der Entfernung der adsorbierten Schicht zu positiven Werten verschiebt, um wieder zu negativen Werten zurückzugehen, sobald die Entgasung das absorbierte Gas erreicht*. Bei den vorliegenden Versuchen kann selbstverständlich nur von einer Entfernung der adsorbierten Gasschicht die Rede sein. Spielt also das Kontaktpotential eine Rolle, so muß sich dieses in einer Verschiebung desselben zu größeren positiven Werten äußern.

Das Kontaktpotential ist nach Einstein gleich der durch die Elementarladung dividierten negativen Differenz der Austrittsarbeiten und damit entsprechend der Beziehung $K^{21} = h/e : (\nu_0^1 - \nu_0^2)$ durch die Grenzfrequenzen bestimmt. Besteht somit der Einfluß der adsorbierten Gasschicht in einer Änderung des Kontaktpotentials, so muß er sich in einer Änderung der Grenzfrequenz und damit in einer Änderung der Plattenempfindlichkeit äußern. Leider konnte ich die einwandfreie Methode der Messung der Kontaktpotentialdifferenz aus den Grenzfrequenzen nicht anwenden, da mir kein Monochromator zur Verfügung stand. Ich benutzte daher, wie bereits erwähnt, die Thomsonsche Methode. Das mit dieser bestimmte Elektrodenpotential ist aber im allgemeinen nicht mit dem wahren Kontaktpotential identisch. Millikan** hat gezeigt, daß dieses nur dann der Fall ist, wenn kein Oberflächenpotential vorhanden ist. Existiert jedoch ein solches, so ist das nach der Thomsonschen Methode bestimmte Elektrodenpotential gleich der Summe aus dem wahren Kontaktpotential und dem Oberflächenpotential. Es kann somit eine Änderung dieses Elektrodenpotentials sowohl in einer Änderung des Kontaktpotentials als auch in einer Änderung des Oberflächenpotentials ihre Ursache haben. Die Thomsonmethode kann somit nicht entscheiden, ob eine Änderung des Kontaktpotentials vorliegt.

Um trotzdem zum Ziele zu kommen, ging ich von folgendem Gedanken aus: Da eine Änderung des Kontaktpotentials mit einer Änderung der Grenzfrequenz identisch ist und sich damit in einer Änderung der Plattenempfindlichkeit äußert, so muß eine Änderung des Kontaktpotentials im Gegensatz zu einer einfachen Änderung des Elektrodenpotentials auch auf

---

* J. Kluge, Ann. d. Phys. **82**, 432, 1927; W. Bennewitz, ebenda **83**, 913, 1927.

** R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **17**, 399, 1921; **18**, 236, 1921.

den Sättigungsstrom Einfluß haben*. Hat somit umgekehrt die Änderung der adsorbierten Gasschicht eine Wirkung auf den Sättigungsstrom, so kann diese nur in einer Änderung des Kontaktpotentials ihre Ursache haben.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden die früheren Versuche wiederholt. Doch wurde jede Messung doppelt vorgenommen, bei der üblichen geringen Spannung und bei der Sättigungsspannung**. Um von den Versuchsbedingungen unabhängig zu sein, wurden die beiden Kurven gleichzeitig aufgenommen.

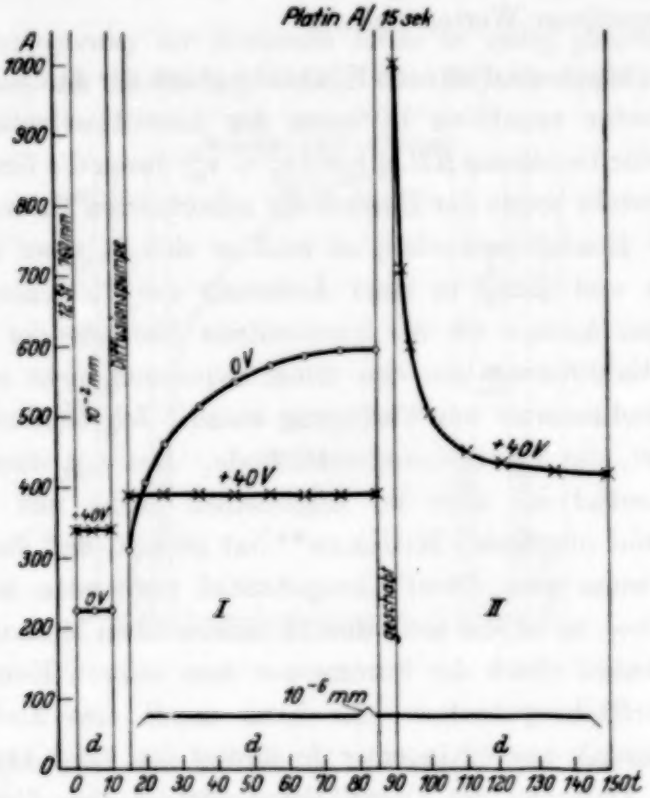


Fig. 4.

Es ergab sich, daß die adsorbierte Schicht nur auf langsame Elektronen Einfluß hat. Der Sättigungsstrom erwies sich als völlig konstant (Fig. 4, I). Die Wirkung der adsorbierten Gasschicht kann also nicht in einer Änderung des Kontaktpotentials zu suchen sein.

---

* Dieses ist bei den Versuchen von Bennewitz und Kluge, die bei ihren Messungen die Grenzfrequenzen beobachteten, tatsächlich der Fall.

** Da der Meßbereich des Elektrometers für den Sättigungsstrom nicht ausreichte, wurde derselbe für den Sättigungsstrom durch Erniedrigung der Nadelspannung erweitert.

Die Feststellung, daß die adsorbierte Schicht keinen Einfluß auf das Kontaktpotential hat, steht im Widerspruch mit den oben erwähnten Arbeiten von Kluge und Bennewitz, in denen ein starker Einfluß der Entgasung auf das Kontaktpotential gefunden wurde. Dieser Widerspruch löst sich aber, wenn man bedenkt, daß die Art der Entgasung in diesen Arbeiten sich von der von mir angewandten stark unterschied. Bei den vorliegenden Versuchen wurde die Entfernung der adsorbierten Gasschicht lediglich durch das Vakuum erreicht. Unter diesen Umständen muß eine Restschicht zurückbleiben, deren Dicke von der Höhe des Vakuums abhängt. Ist diese Restschicht erreicht, so tritt kein weiteres Steigen der Emission mehr ein (siehe oben). In den erwähnten Arbeiten wurde dagegen die adsorbierte Gasschicht durch Glühen entfernt. Der Einfluß des Glühens ist aber ein wesentlich stärkerer als der des Vakuums.

Nehmen wir an, daß lediglich die dem Metall unmittelbar anliegende Gasschicht es ist, durch deren Entfernung die Steigerung der Empfindlichkeit und des Kontaktpotentials hervorgerufen wird, daß aber die weiter außen liegenden Schichten hierbei keine Rolle spielen, so erklärt sich der oben festgestellte Widerspruch dadurch, daß bei den vorliegenden Versuchen die wirksame Gasschicht unbeeinflußt blieb, bei den Glühversuchen aber angegriffen wurde.

Die Annahme, daß die weiter außen liegenden Gasschichten keinen Einfluß auf das Kontaktpotential haben, wird gestützt durch die Versuche von Vieweg*, der beim Evakuieren bis zu einem Druck von 10^{-4} mm Hg keine Änderung des Kontaktpotentials feststellte. Allerdings kann diesen Versuchen keine volle Beweiskraft zugesprochen werden, da das Kontaktpotential lediglich nach der Thomsonmethode bestimmt wurde, letztere aber, wie bereits oben erwähnt wurde, hinsichtlich des Kontaktpotentials kein eindeutiges Ergebnis liefern kann.

Die Hypothese, daß die Wirkung der adsorbierten Gasschicht auf das Kontaktpotential und die Empfindlichkeit auf dem Einfluß der dem Metall unmittelbar anliegenden Gasschicht beruht, daß aber die weiter außen liegenden Schichten hierbei keine Rolle spielen, läßt sich durch den Versuch prüfen. Besteht die Hypothese zu Recht, so muß nämlich, wenn nach dem Entfernen der weiter außen liegenden Schichten durch das Evakuieren, wobei, wie bereits gezeigt wurde, keine Änderung des Kontaktpotentials eintritt, die zurückgebliebene Restschicht entfernt wird, das Kontaktpotential und damit die Empfindlichkeit der Oberfläche zunehmen.

* R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1924.

Bei den diesbezüglichen Versuchen wurde die Entfernung der Restschicht durch Schaben vorgenommen. Für eine Änderung des Kontaktpotentials galt wie früher die Forderung, daß auch der Sättigungsstrom beeinflußt wurde. *Wie erwartet, stieg der Sättigungsstrom beim Schaben in starkem Maße, um im Anschluß daran auf seinen alten Wert zurückzufallen (Fig. 4, II).*

Das Ergebnis, daß die durch den Aufenthalt der Platte im Hochvakuum entfernte adsorbierte Gasschicht keinen Einfluß auf das Kontaktpotential hat, steht somit nicht im Widerspruch mit den Arbeiten von Kluge und Bennewitz. Es zeigt vielmehr, daß der Einfluß der adsorbierten Gasschicht auf das Kontaktpotential sich auf die Wirkung der dem Metall unmittelbar anliegenden Schicht beschränkt, und daß die weiter außen liegenden Schichten dabei keine Rolle spielen.

Auch der Gegensatz, in dem das Ergebnis der vorliegenden Versuche mit den beim Studium der lichtelektrischen Ermüdung erhaltenen Resultaten zu stehen scheint, insofern, als das Entfernen der adsorbierten Schicht im ersten Falle nur einen Einfluß auf die langsame, im zweiten Falle aber auch auf die gesättigte Emission hat, wird durch die letzten Versuche behoben. Bei den betreffenden Arbeiten über die lichtelektrische Ermüdung* wurde die adsorbierte Gasschicht stets durch Schaben entfernt, so daß sich in allen Fällen das Resultat der letzten Versuche ergeben mußte, Steigerung auch des Sättigungsstromes als Folge der durch die Entfernung der wirksamen Gasschicht hervorgerufenen Kontaktpotentialänderung.

Das Ergebnis der letzten Versuche wurde durch gleichzeitige Kontaktpotentialmessungen nach der Thomsonmethode kontrolliert. *Diese Versuche ergaben, in Übereinstimmung mit denen von Hennings**, der ebenfalls die Kontaktpotentialänderungen während des Schabens untersuchte, stets eine Verschiebung des Kontaktpotentials zu größeren positiven Werten.* Eine Angabe der erhaltenen Zahlenwerte dürfte sich im Hinblick auf die Arbeit von Hennings erübrigen.

Da die adsorbierte Gasschicht (unter adsorbierter Gasschicht sei fortan die nicht unmittelbar anliegende Schicht verstanden) keinen Einfluß auf das Kontaktpotential ausübt, kann ihre Wirkung nur in einer Herabsetzung der Elektronenenergie bestehen. Dieser Schluß findet eine Stütze in der Tatsache, daß auch die Bremsspannung stark beeinflußt

* K. Herrmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 557, 1912; H. Küstner, Ann. d. Phys. **46**, 893, 1915.

** A. E. Hennings, Phys. Rev. **4**, 228, 1914.

wurde. *Während des Aufenthalts der Platte im Hochvakuum änderte sich nämlich die Stromspannungskurve stets in der Weise, daß ihr Schnittpunkt mit der Abszisse sich zu negativen Werten (Potential an Anode) verschob, ein Zeichen, daß die Geschwindigkeit sich vergrößerte.* Nach den Versuchen von Kluge und Bennewitz ist allerdings die Bremsspannung von der Gasbeladung unabhängig. Doch gilt dies, entsprechend den theoretischen Voraussetzungen nur so weit, als eine Änderung der Gasbeladung eine entsprechende Änderung der Grenzfrequenz im Gefolge hat. Dieses ist indessen nur hinsichtlich der unmittelbar anliegenden, nicht aber der hier allein in Betracht kommenden weiter außen liegenden Schichten der Fall.

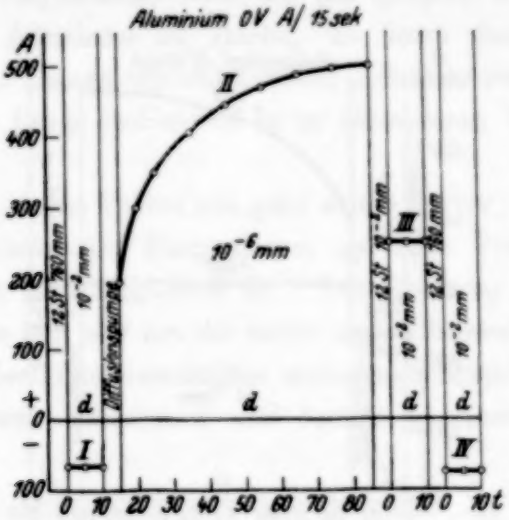


Fig. 5.

Besonders deutlich trat diese Änderung der Bremsspannung am Zink und Aluminium zutage, falls sie bei 0 Volt bestrahlt wurden, und zwar deshalb, weil diese Metalle in diesem Falle einen starken Rückstrom zeigten. *Wurden nämlich die Platten im Vakuum von* 10^{-2} mm Hg *untersucht, so zeigte sich zunächst am Elektrometer eine starke negative Aufladung, ein Zeichen, daß die Emission der Anode stärker als die der Kathode war (Fig. 5, I). Wurde aber darauf die Diffusionspumpe in Gang gesetzt, so ging der negative Ausschlag des Elektrometers schnell zurück, wurde Null und nahm darauf steigende positive Werte an (Fig. 5, II).* Die Erscheinung erklärt sich naturgemäß so, daß die adsorbierte Gasschicht unter dem Einfluß des Vakuums sich ständig verringerte, so daß die Geschwindigkeit der Elektronen immer größer wurde. Hatte die Geschwindigkeit der Elektronen einen gewissen Wert erreicht, so war die Emission der Kathode in der Lage, den Rückstrom zu kompensieren, um bei weiterem Steigen

der Geschwindigkeit das Übergewicht zu bekommen. *Wurde nach dem Erreichen des Gleichgewichts wieder Luft in die Zelle eingelassen, und zwar zunächst bis zu einem Druck von* 10^{-2} mm Hg, *so ging der positive Ausschlag nicht sofort zurück zu negativen Werten, sondern er blieb Tage hindurch fast von derselben Größe (Fig. 5, III). Erst 12 Stunden langes Stehen der Platte in Luft ließ den Ausschlag wieder zu dem ursprünglichen negativen Wert zurückgehen (Fig. 5, IV). Die Bremsspannung geht somit beim Entfernen der adsorbierten Schicht zu negativen, beim Anlagern derselben zu positiven Werten.*

Es handelt sich somit bei dem Einfluß der adsorbierten Gasschicht zweifellos um einen Einfluß auf die Elektronenenergie. Die Elektronen er-

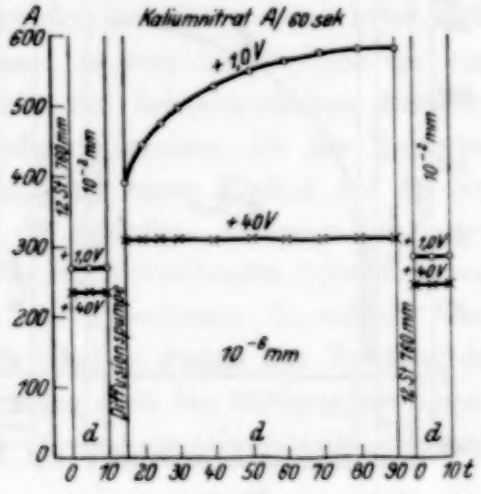


Fig. 6.

*leiden beim Passieren der Gasschicht einen Energieverlust, der mit der Dicke der Gasschicht zunimmt (vgl. Hennings und Kadesch)**.

Die beschriebenen Versuche wurden zunächst nur an den Metallen durchgeführt. Im Anschluß daran wurde die Untersuchung auch auf die Salze ausgedehnt.

Die Erscheinungen waren hier völlig die gleichen (Fig. 6). Dies ist leicht verständlich, da die Salze ebenfalls Gase adsorbieren**. Ich habe schon früher festgestellt, daß beim Entfernen der adsorbierten Schicht durch Erwärmen die Emission zunimmt***.

Nur in einem Punkte wich das Verhalten der Salze von dem der Metalle stark ab. Wurde nämlich nach Erreichen des Gleichgewichts-

* A. E. Hennings and W. H. Kadesch, Phys. Rev. **8**, 209, 1916.
** F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928.
*** J. Werner, l. c.

wertes im Vakuum von 10^{-6} mm Hg die Restschicht durch Schaben entfernt, so trat keine Zunahme der Emission ein, sondern eine erhebliche Abnahme. Nach dem Schaben stieg die Emission in kurzer Zeit wieder zu ihrem alten Werte an.

Dieses Ergebnis erklärt sich, wenn man die schlechte Leitfähigkeit der Salze in Betracht zieht und berücksichtigt, daß die beim Schaben der Salze entstehende Reibungselektrizität infolge der schlechten Leitfähigkeit nur ganz allmählich abfließen kann. Wird das Salz positiv, so hält es die Elektronen zurück, und zwar um so stärker, je größer die Ladung ist. Da letztere aber mit der Zeit langsam abfließt, wird ihr Einfluß immer geringer, so daß die Emission schließlich ihren alten Wert wieder erreicht.

Besteht diese Annahme zu Recht, so kann das entgegengesetzte Resultat der an den Salzen durchgeführten Schabversuche die bisherigen Ergebnisse nicht in Frage stellen, da es in besonderen Verhältnissen seine Ursache hat.

Aus den vorliegenden Versuchen geht somit hervor, daß *die beobachtete Steigerung der Emission im Hochvakuum auf eine Verringerung der adsorbierten Gasschicht zurückzuführen ist. Die Wirkung dieser adsorbierten Gasschicht, bei der es sich nur um die weiter außen liegenden Schichten, nicht aber um die der Oberfläche unmittelbar anliegende Schicht handelt, erstreckt sich nur auf langsame Elektronen und besteht in einer Herabsetzung der Elektronenenergie.*

§ 6. Die Bestrahlungsversuche. Aus § 5 geht mit Sicherheit hervor, daß die Versuche von Robinson im niedrigen Vakuum durchgeführt worden sind. Dementsprechend wurde versucht, dieselben im Vakuum von 10^{-2} mm Hg zu reproduzieren.

Da sich aber ferner gezeigt hatte, daß auch im Vakuum von 10^{-6} mm Hg die für die Versuche notwendige Bedingung konstanter Emission erreicht werden kann, wenn nur das Gleichgewicht der Gasschicht abgewartet wird, wurden die Resultate durch Versuche im Hochvakuum ergänzt, in der Hoffnung, auf diese Weise den Einfluß der Gasschicht festzustellen.

Wie bei Robinson wurde zunächst Zink im Vakuum von 10^{-2} mm Hg untersucht. Nach dem Dunkelversuch, der stets konstante Emission ergab, wurde die Platte bei dem üblichen geringen Potential bestrahlt.

Das Ergebnis dieser Versuche war ein anderes als das erwartete. *Statt des Fallens der Emission zeigte sich (Fig. 7, I)* ein starkes Steigen,*

* Der Buchstabe *h* bedeutet, daß auch zwischen den Ablesungen belichtet wurde.

das nach einiger Zeit in einen konstanten Wert überging. Wurde hierauf verdunkelt, so ging die Emission auf ihren alten Wert zurück (Fig. 7, II).

Da bei meinen Versuchen an Salzen unter bestimmten Bedingungen auch steigende Kurven erhalten werden konnten, lag der Gedanke nahe, daß es sich hier um einen ähnlichen Vorgang handele. Um dies zu prüfen, wurde nach dem Dunkelversuch wieder belichtet, dabei aber die Emission durch ein negatives Anodenpotential von 2 Volt verhindert. Auch bei diesem Versuch stieg die Emission unter dem Einfluß der Bestrahlung (Fig. 7, III), um im Dunkeln wieder zurückzugehen (Fig. 7, IV). Daraus folgt, *daß der beobachtete Anstieg nicht eine Folge der Emission, sondern der Bestrahlung allein war, daß er also mit den bei den Salzen beobachteten Erscheinungen und auch mit dem Robinsoneffekt nichts zu tun hatte.*

Die anschließende Untersuchung einer Aluminiumplatte ergab dasselbe Resultat.

Da die Platten vor dem Einsetzen in die Photozelle 12 Stunden lang mit Luft von Atmosphärendruck in Berührung gewesen waren, war die adsorbierte Gasschicht sehr stark. Aus Versuchen von Hennings* ist nun bekannt, daß derartige gasbedeckte Platten unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes ihr Kontaktpotential ändern. Da die Versuche nach der Thomsonmethode durchgeführt wurden, lassen sie allerdings nicht erkennen, ob es sich dabei um eine Änderung des Kontaktpotentials selbst oder um die Ausbildung eines Oberflächenpotentials handelte. Ferner haben Millikan und Wright** gezeigt, daß die Emissionsenergie der Elektronen bei intensivem Bestrahlen der Oberflächen mit ultraviolettem Licht außerordentlich ansteigt. Auch bei diesen Versuchen waren die Platten vorher nicht von den adsorbierten Gasen befreit worden. Es dürfte daher der Schluß gerechtfertigt sein, daß der beobachtete Anstieg seine Ursache in der Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die Gasschicht hat.

Besteht dieser Schluß zu Recht, so muß der Einfluß der adsorbierten Gasschicht um so mehr schwinden, je dünner die Gasschicht ist. Zur Prüfung dieser Annahme wurden die Versuche wiederholt, nachdem die Gasschicht im Vakuum von 10^{-6} mm Hg ihr Gleichgewicht erreicht hatte. Wie erwartet, *war der Einfluß der Bestrahlung völlig verschwunden (Fig. 7, V).* Hiermit stimmt überein, daß Hennings, nachdem er die adsorbierte Schicht durch Schaben entfernt hatte, keinen Einfluß der Bestrahlung auf das Kontaktpotential erhielt.

* A. E. Hennings, l. c.

** R. A. Millikan u. J. R. Wright, Phys. Rev. **30**, 287, 1909; **34**, 68, 1912.

Die Erscheinung geht völlig mit der Ausbildung der Gasschicht Hand in Hand. Wurde die Gasschicht in der üblichen Weise durch einen zwölfstündigen Aufenthalt der Platte in Luft von Atmosphärendruck wieder in ihren alten Zustand versetzt, so war bei der sich anschließenden Untersuchung im Vakuum von 10^{-2} mm Hg *auch der Einfluß der Bestrahlung wieder in seiner alten Größe vorhanden (Fig. 7, VI).*

Wie bei Hennings ging auch bei den vorliegenden Versuchen mit dem Einfluß der Bestrahlung eine starke Änderung des mittels der Thomsonmethode bestimmten Kontaktpotentials parallel. Es erhebt sich aus den bereits erwähnten Gründen die Frage, ob es sich hierbei um eine Änderung des Kontaktpotentials selbst oder nur um die Ausbildung einer Oberflächenschicht handelte.

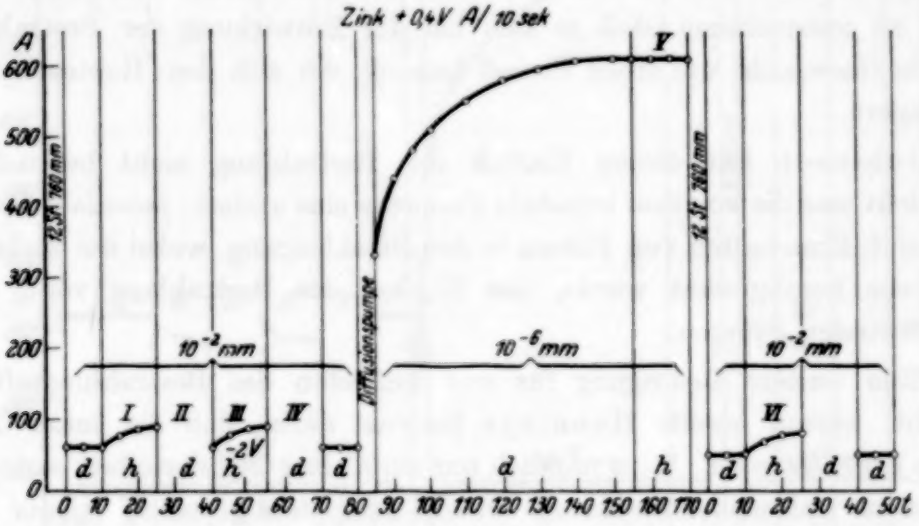


Fig. 7.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde derselbe Weg gewählt wie im vorigen Paragraphen. Es wurde im Anschluß an die Überlegung, daß eine Änderung des Kontaktpotentials eine Änderung der Oberflächenempfindlichkeit nach sich ziehen und sich daher auch auf den Sättigungsstrom auswirken muß, untersucht, ob der Einfluß der Bestrahlung auch beim Sättigungsstrom in Erscheinung tritt. Traf dieses nicht zu, so konnte der Einfluß der Bestrahlung nicht in einer Änderung des Kontaktpotentials, sondern nur in einer solchen des Oberflächenpotentials zu suchen sein.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben, daß unter dem Einfluß der Bestrahlung die durch das übliche geringe Potential beschleunigte Emission um etwa 60%, die durch das Sättigungspotential beschleunigte Emission

dagegen nur um etwa 10% stieg* (Tabelle 1). Dieses Ergebnis zwingt zu dem Schluß, *daß der Einfluß der Bestrahlung nicht in einer Änderung des Kontaktpotentials, sondern in der Ausbildung eines Oberflächenpotentials besteht.*

Tabelle 1. Aluminium.

	Vorher		Nachher	
Volt	1,5	4,0	1,5	4,0
A pro 10 sec	70	240	110	270
A pro 10 sec	130	480	220	525

Die Tatsache, daß die Emission unter dem Einfluß der Bestrahlung ansteigt, schließt das Vorhandensein des Robinsoneffekts nicht aus. Vielmehr ist anzunehmen, daß es sich bei der Einwirkung der Bestrahlung auf die Gasschicht um einen Prozeß handelt, der sich dem Robinsoneffekt überlagert.

Robinson hat diesen Einfluß der Bestrahlung nicht beobachtet. Vielleicht war die von ihm benutzte Frequenz eine andere; jedenfalls konnte ich durch Einschalten von Filtern in den Strahlengang, wobei die wirksame Frequenz herabgesetzt wurde, den Einfluß der Bestrahlung völlig zum Verschwinden bringen.

Eine weitere Bedingung für das Auftreten des Bestrahlungseffekts besteht, worauf bereits Hennings hinwies, darin, daß die *ganze* Oberfläche belichtet wird. Wird nämlich nur ein kleiner Teil derselben bestrahlt, so gleicht sich das entstehende Oberflächenpotential sofort wieder aus. Tatsächlich konnte durch Versuche festgestellt werden, daß in diesem Falle die Emission völlig konstant blieb.

Trotz mannigfachster Variation der Versuchsbedingungen war es nicht möglich, die Ergebnisse von Robinson zu bestätigen. Dasselbe Resultat ergab sich im Vakuum von 10^{-6} mm Hg, nachdem die Gasschicht ihr Gleichgewicht erreicht hatte.

Nach diesen negativen Ergebnissen am Zink und Aluminium wurden die Versuche mit Platin ausgeführt.

Zunächst wurde im Vakuum von 10^{-2} mm Hg der Einfluß des Lichtes auf die adsorbierte Gasschicht untersucht. *Auffallenderweise zeigte sich,*

* Daß der Sättigungsstrom überhaupt stieg, hat seine Ursache darin, daß, wohl infolge des niedrigen Vakuums, der Sättigungsstrom nie völlig konstant war.

obwohl die Versuchsbedingungen dieselben wie vorher waren, daß ein derartiger Einfluß beim Platin nicht vorhanden war. Die Emission blieb bei der Belichtung bei verhinderter Elektronenabgabe völlig konstant (Fig. 8, I).

Wurde die Platte darauf bei 0 Volt bestrahlt, *so nahm die Emission entsprechend den Versuchen von Robinson in starkem Maße ab (Fig. 8, II). Wurde dann die Emission durch Verdunklung unterbrochen, so ging sie während der Dunkelheit auf ihren alten Wert zurück (Fig. 8, III). Wurde endlich nach wieder erfolgter Abnahme der Emission (Fig. 8, IV) dieselbe bei belichteter Platte durch eine negative Anodenspannung unterbrochen, so trat ebenfalls völlige Erholung ein (Fig. 8, V).*

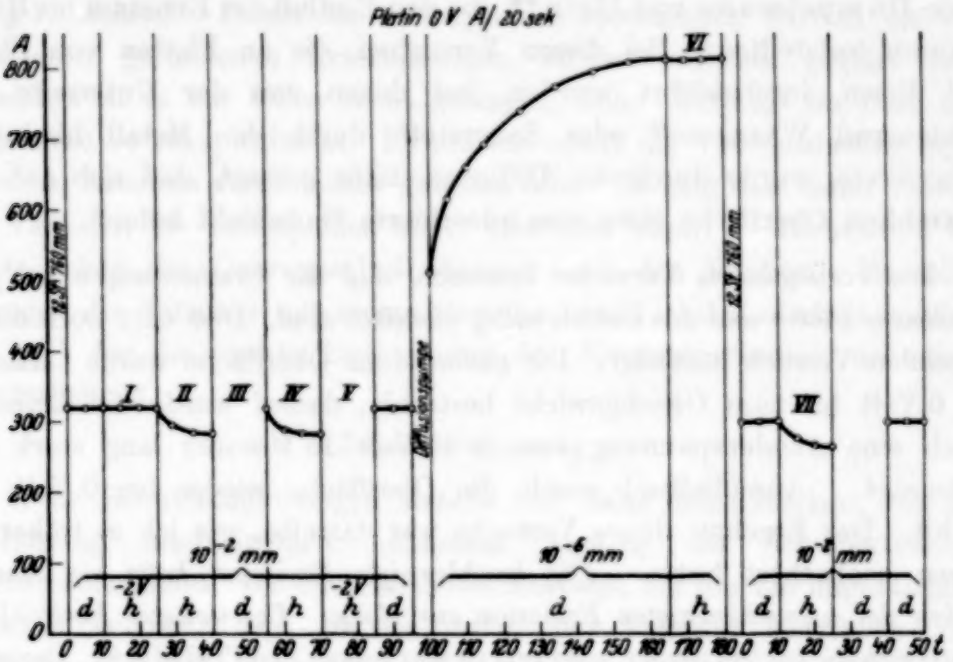


Fig. 8.

Das Ergebnis dieser Versuche stimmt in allen Punkten mit dem von Robinson überein.

Zur Klärung der Verhältnisse, namentlich des Einflusses der adsorbierten Gase, wurden die Versuche im Vakuum von 10^{-6} mm Hg wiederholt, nachdem die adsorbierte Gasschicht ihr Gleichgewicht erreicht hatte. *Die Emission blieb völlig konstant, einerlei, ob Elektronen emittiert wurden oder nicht (Fig. 8, VI).*

Die von Robinson beobachteten Erscheinungen bleiben also im Hochvakuum aus, ein Beweis, daß sie an die adsorbierte Gasschicht gebunden sind. Beide verlaufen miteinander parallel. Wurde nämlich die Platte nach

dem Entfernen der adsorbierten Gasschicht 12 Stunden lang mit Luft von Atmosphärendruck in Berührung gebracht, so zeigte sich nach dem Wiederauspumpen der Einfluß der Emission im Vakuum von 10^{-2} mm Hg *wieder in seiner alten Form (Fig. 8, VII). Es handelt sich also auch hier um einen völlig reversiblen Vorgang.*

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß der von Robinson beobachtete Einfluß der Emission nur an gasbeladenen Oberflächen auftritt. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß es sich in allen Fällen, in denen der Robinsoneffekt beobachtet wurde, um gasbeladene Oberflächen gehandelt hat. Dieser Schluß gilt auch für die Versuche von Ernst* sowie Dümpelmann und Hein**, die den Einfluß der Emission im Hochvakuum feststellten. Bei diesen Versuchen, die an Platten von Platin und Eisen durchgeführt wurden, bei denen von der Unterseite her fortdauernd Wasserstoff oder Sauerstoff durch das Metall hindurchdiffundierte, wurde durch die Diffusion dafür gesorgt, daß sich auf der bestrahlten Oberfläche stets eine adsorbierte Gasschicht befand.

Die vorliegenden Versuche beweisen, *daß die Erscheinungen bei gasbeladenem Platin und den Salzen völlig identisch sind.* Dies wird noch durch folgenden Versuch bestätigt: Die gasbeladene Oberfläche wurde zunächst bei 0 Volt bis zum Gleichgewicht bestrahlt; darauf wurde die Emission durch eine Anodenspannung von + 10 Volt 15 Minuten lang stark beschleunigt. Anschließend wurde die Oberfläche wieder bei 0 Volt bestrahlt. Das Ergebnis dieses Versuchs war dasselbe, wie ich es früher an Salzen beobachtet hatte. *Die beschleunigte Emission hatte ein starkes Sinken der unbeschleunigten Emission zur Folge. Bei weiterer Bestrahlung erholte sich die letztere wieder, aber erst in sehr langer Zeit* (Tabelle 2). Derselbe Versuch ergab, im Vakuum von 10^{-6} mm Hg nach Erreichen des Gleichgewichts ausgeführt, den Erwartungen entsprechend, ein negatives Resultat, indem die beschleunigte Emission auf die unbeschleunigte völlig ohne Einfluß blieb.

Tabelle 2. Platin.

	Vorher			Nachher				
Min.	0	5	10	25	30	35	50	65
A pro 10 sec . .	180	178	180	115	122	130	135	140
A pro 15 sec . .	248	250	250	158	170	175	182	190

* M. Ernst, ZS. f. wiss. Photogr. **17**, 35, 68, 1918.
** R. Dümpelmann u. W. Hein, l. c.

Die Tatsache, *daß die Salze und das gasbeladene Platin sich lichtelektrisch ganz analog verhalten, zwingt zu dem Schluß, daß die Oberflächen in beiden Fällen eine ähnliche Konstitution haben.* Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Oberfläche bei den Metallen durch die Gase in eine schlechtleitende *Sperrschicht* übergeht. *In dieser Sperrschicht kann eine Verarmung an Elektronen wie bei den Salzen auftreten.* Die Verarmung geht im Dunkeln langsam und im Licht schnell zurück. Bei den wasserhaltigen Salzen — absolut wasserfreie Salze sind lichtelektrisch unempfindlich — ist die ganze Masse ein verhältnismäßig schlechter Leiter, so daß die Verarmung auch im äußersten Vakuum und nach Erreichen des Gleichgewichts auftritt.

§ 7. Schluß. Durch die vorliegende Untersuchung dürften die von Robinson gefundenen Erscheinungen im wesentlichen geklärt sein. Allerdings ist es mir bisher nicht gelungen, seine Versuche am Zink und Aluminium zu rekapitulieren. Es müssen somit die Versuchsbedingungen in beiden Arbeiten verschiedene gewesen sein. Es mag dies daher rühren, daß vielleicht die Lichtquellen nicht dieselben waren — Robinson benutzte neben der Quarzquecksilberlampe auch den Funken. Es sollen deswegen die Versuche mit monochromatischem Licht wiederholt werden, was auch für die exakte Bestimmung des Kontaktpotentials unbedingt erforderlich ist.

Zusammenfassung.

1. Im Hochvakuum zeigen Metalle und Salze einen starken, von der Bestrahlung unabhängigen zeitlichen Anstieg der lichtelektrischen Elektronenemission. Die Ursache dieses Anstiegs, der nur bei ungesättigter Emission auftritt, liegt in der durch das Vakuum bewirkten Verringerung der adsorbierten Gasschicht. Die Wirkung der *durch das Vakuum entfernten Gasschicht* besteht in einer Herabsetzung der Elektronenenergie.

2. Der Anstieg der Emission erreicht ein Maximum, das der zurückbleibenden Restschicht entspricht. Die Entfernung dieser Restschicht durch Schaben führt zu einem neuen Anstieg, der sich auch auf die gesättigte Emission erstreckt. Die Wirkung der *Restschicht* besteht in einer Erhöhung der Austrittsarbeit.

3. Am Zink und Aluminium zeigt sich bei vom Hochvakuum unbeeinflußter adsorbierter Gasschicht ein starker Einfluß der Bestrahlung, unabhängig von der Emission. Dieser Einfluß, der sich in einer erheblichen Steigerung der Emission äußert, hat seine Ursache in der Bildung eines Oberflächenpotentials.

4. Am Platin tritt bei vom Hochvakuum unbeeinflußter Gasschicht die bereits von Robinson beobachtete Verringerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit unter dem Einfluß der Emission zutage. Diese Erscheinung hat ihre Ursache in einer durch die adsorbierte Gasschicht gebildeten schlechtleitenden Sperrschicht und erklärt sich, wie bei den Salzen, durch eine Verarmung der Oberfläche an Elektronen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster ausgeführt. Ein Teil der benutzten Apparate wurde von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt, für das fördernde Interesse, das er der vorliegenden Arbeit wiederum entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität, im November 1930.

Zur Theorie der Atomzertrümmerung. II.

Von **Guido Beck**, zurzeit in Cambridge*.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. November 1930.)

Es wird in Fortsetzung einer früheren Mitteilung ein weiterer Quantenprozeß besprochen, welcher für die unelastische Streuung von α-Strahlen, für die Stoßanregung von Kern-γ-Strahlung und für die Kernzertrümmerung von Bedeutung ist.

§ 1. Einleitung. Im ersten Teil dieser Untersuchung** wurden zwei verschiedene Zertrümmerungsprozesse besprochen. Bei dem einen kann ein einfallendes α-Teilchen von bestimmter Energie infolge eines Resonanzeffektes in den Kern eindringen und dort ein H-Teilchen auslösen (Resonanzzertrümmerung). Dabei wird das zertrümmernde Teilchen vom Kern eingefangen. Derartige Prozesse treten in merklicher Anzahl auf, solange das H-Teilchen vermöge der übernommenen Energie den Gamowschen Potentialberg übersteigen kann, d. h. bis etwa zur Ordnungszahl $Z = 30$. Beim zweiten Prozeß wird das zertrümmernde α-Teilchen an der Außenseite des Kerns unelastisch gestreut und löst aus dem Kern H-Teilchen von kontinuierlicher Geschwindigkeitsverteilung aus. Die zu erwartende Ausbeute hängt bei diesen „normalen" Zertrümmerungsprozessen ebenfalls von der Höhe des in Frage kommenden Gamowberges ab. Da in diesem Falle die auf das H-Teilchen übertragene Energie wesentlich kleiner ist, als wenn das stoßende Teilchen eingefangen wird, spielen solche Prozesse bei schwereren Kernen praktisch keine Rolle mehr.

Es kann nun aber vorkommen, daß im Energiebereich des eventuell nur sehr schwachen, kontinuierlichen H-Spektrums ein angeregter Quantenzustand des Kerns liegt. In diesem Falle kann das H-Teilchen mit der zugehörigen, scharf definierten Energie auf Grund des wiederholt besprochenen Resonanzeffekts den Kern auch dann verlassen, wenn der Potentialberg, den es zu überwinden hat, sehr hoch ist. Der Atomkern wird durch einen unelastischen Stoß sozusagen künstlich in einen angeregten H-radioaktiven Zustand versetzt. Aus diesem kann er in zweierlei Weise wieder in einen stabilen Zustand übergehen, entweder durch Abgabe der Anregungsenergie in Form eines γ-Quants oder durch Emission eines Kernbestandteils. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie im Falle der weitreichenden α-Strahlen, die kürzlich von Gamow behandelt wurden***.

---

* Fellow of the Rockefeller Foundation.

** G. Beck, ZS. f. Phys. **64**, 22, 1930. Im folgenden als I zitiert.

*** G. Gamow, Nature **126**, 397, 1930.

Um den eben geschilderten Vorgang etwas genauer zu untersuchen, betrachten wir zunächst die unelastische Streuung von α-Strahlen und die damit verbundene Kernanregung. Dann berechnen wir die relativen Wahrscheinlichkeiten für die beiden möglichen Prozesse, γ- bzw. Teilchenemission.

§ 2. Unelastische Streuprozesse. Wir betrachten wieder einen Kern, auf den eine ebene Welle von α-Teilchen auftrifft. Das Problem soll aber hier — in etwas anderer Weise als in I — als Mehrkörpersystem behandelt werden. Dieser Vorgang hat den Vorteil, die getroffenen Vernachlässigungen besser erkennen zu lassen und zu zeigen, wie eine genauere Behandlung des Problems zu erfolgen hätte, wenn er auch in der hier verwendeten Näherung mit der früher verwendeten Darstellung des Kerns durch ein festes Potentialfeld äquivalent ist.

Wie in I wollen wir auch hier wieder den Kern als unendlich schwer gegen die Masse des einfallenden α-Teilchens ansehen. Diese Vernachlässigung hat auf die qualitativen Resultate dieser Untersuchung keinen Einfluß.

Nehmen wir an, daß es eine sinnvolle Näherung ist, jedem Teilchen im Kern selbständige Quantenzahlen zuzuordnen (Hartree- bzw. Slater-Focksche Näherung), so ergibt sich leicht, daß ein Kern, der aus α- und H-Teilchen zusammengesetzt ist, in zweierlei Weise angeregt werden kann. Es kann nämlich entweder ein α- oder ein H-Teilchen angeregt werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein α-Teilchen im Kern angeregt wird, ist aber wesentlich größer als die für den anderen Prozeß, da einerseits die Wechselwirkung zwischen stoßendem Teilchen und α-Teilchen doppelt so groß ist als die Wechselwirkung mit einem H-Teilchen, andererseits die Anzahl der in einem schwereren Kern befindlichen α-Teilchen die der H-Teilchen vermutlich weit übertrifft. Wir müssen daher erwarten, daß — solange die hier gewählte Näherung zulässig ist — zwei Arten von Anregungsstufen im Kern vorhanden sein müssen, die sich hinsichtlich ihrer Anregbarkeit merklich unterscheiden. Wir werden uns hier lediglich auf die Anregung von α-Teilchen beschränken, da wenigstens im Augenblick die zweite Art von Prozessen nicht von Interesse ist und ihre Behandlung überdies vollkommen analog durchgeführt werden kann.

Wir betrachten nun einen aus N α-Teilchen bestehenden Kern, der mit einem von außen einfallenden $(N+1)$-ten α-Teilchen in Wechselwirkung steht. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei α-Teilchen, U_{ik}, sei nur in der nächsten Umgebung des Kerns merklich (vgl. die Figur), den tatsächlichen, für größere Abstände gültigen Coulombschen Potential-

verlauf (in der Figur gestrichelt angedeutet) wollen wir näherungsweise als Störungsenergie hinzufügen.

Die Schrödingergleichung unseres Problems lautet dann in nullter Näherung

$$\sum_{i>k} \left\{ \Delta_i + \frac{8\pi^2 m_a}{h^2} (E - U_{ik}) \right\} \psi_0 = 0, \qquad (1)$$

wobei die Indizes i und k von 1 bis $(N+1)$ laufen. Außerhalb des Gebietes, in dem zwei Teilchen einen kleineren Abstand als R haben, ist (1) die Gleichung für die kräftefreie Bewegung. Über die Wahl von R wird weiter unten so verfügt werden, daß einerseits die Rechnung möglichst

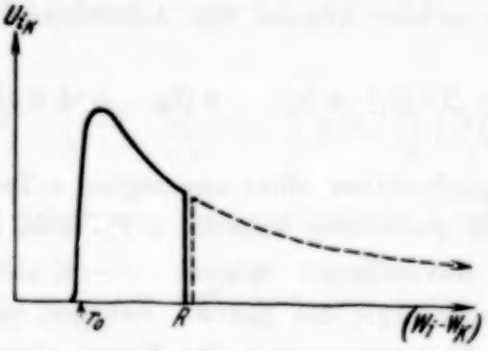


Fig. 1*.

einfach wird, andererseits die bestmögliche Approximation erreicht wird. Die Lösung von (1), die wir unserem Näherungsverfahren zugrunde legen, lautet:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N+1}} S\, a(\mathfrak{r}_1) \cdot a(\mathfrak{r}_2) \ldots a(\mathfrak{r}_N) \cdot f(\mathfrak{r}_{N+1}). \qquad (2)$$

$a(\mathfrak{r}_i)$ bezeichnet dabei die auf ein α-Teilchen im Kern bezügliche, als normiert anzusehende Eigenfunktion des Grundzustandes, $f(\mathfrak{r}_k)$ ist die Eigenfunktion des von außen einfallenden α-Teilchens. In der Nähe des Kerns ist $f(\mathfrak{r}_k)$ unmerklich klein, außerhalb des Abstandes R ist es bis auf hier vernachlässigbare Größen gleich $e^{ikr_k \cos \vartheta_k}$, $k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2 m_a \varepsilon}$, wobei ε die Energie des einfallenden α-Teilchens ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß ε nicht mit einer Resonanzenergie des Kerns übereinstimme, daß also die auftreffenden Teilchen nicht merklich eindringen können. Das Zeichen S in (2) soll andeuten, daß anstatt des angeschriebenen Produkts die symmetrische Linearkombination zu nehmen ist.

* Die Beschriftung der Abszissenachse soll lauten: $|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_k|$ anstatt $(W_i - W_k)$.

Nun schalten wir die Störungsenergie

$$V = \sum_{i>k} \frac{4e^2}{|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_k|}$$

ein, wobei zu beachten ist, daß V nur in dem Gebiet von Null verschieden ist, wo $|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_k| > R$ ist. Für die Störung der Eigenfunktion erhalten wir dann die Beziehung

$$\sum_{i>k} \left\{ \Delta_i + \frac{8\pi^2 m_a}{h^2} (E - U_{ik}) \right\} \psi_1 = \frac{8\pi^2 m_a}{h^2} V \psi_0, \tag{3}$$

wobei ψ_1 in bekannter Weise nach den ungestörten Eigenfunktionen zu entwickeln ist, also in eine Summe von Ausdrücken der Form

$$\frac{1}{\sqrt{N(N+1)}} S a(\mathfrak{r}_1) \cdot a(\mathfrak{r}_2) \ldots a(\mathfrak{r}_{N-1}) \cdot b(\mathfrak{r}_N) \cdot g(\mathfrak{r}_{N+1}), \tag{4}$$

wobei $b(\mathfrak{r}_i)$ die Eigenfunktion eines angeregten α-Teilchens darstellt und $g(\mathfrak{r}_k)$ die unelastisch gestreuten äußeren α-Teilchen repräsentiert, welche mit der Energie ε' davonfliegen mögen. $\varepsilon - \varepsilon'$ ist dann die in Frage kommende Anregungsenergie des Kerns. Nehmen wir nun an, daß auch ε' nicht mit einer Resonanzenergie des Kerns übereinstimmt, daß also die α-Teilchen nach dem Anregungsprozeß nicht im Kern stecken bleiben, so können wir die uns interessierende Funktion $g(\mathfrak{r}_k)$ in hinreichender Näherung mit Hilfe des seinerzeit von Born eingeschlagenen Verfahrens gewinnen*.

Wenn wir (2) und (4) in (3) einsetzen, erhalten wir nach einfacher Umformung

$$\sum_b \frac{1}{\sqrt{N}} S a(\mathfrak{r}_1) \ldots a(\mathfrak{r}_{N-1}) b(\mathfrak{r}_N) \left\{ \Delta_{N+1} + \frac{8\pi^2 m_a}{h^2} \varepsilon' \right\} g(\mathfrak{r}_{N+1})$$
$$= \frac{8\pi^2 m_a}{h^2} V S a(\mathfrak{r}_1) \ldots a(\mathfrak{r}_N) f(\mathfrak{r}_{N+1}). \tag{5}$$

* Man erkennt leicht, daß sich bei Variation der Einfallsenergie ε stets diskrete Energiewerte ergeben müssen, bei denen ε' einer Resonanzenergie des Kernes gleich wird. Es ist daher, überlagert über den hier behandelten Prozeß, ein selektiver Effekt zu erwarten, bei dem das einfallende α-Teilchen eingefangen werden kann. Das Resultat eines solchen Prozesses ist dann ein doppelt angeregter Kern von $N+1$ α-Teilchen. Dieser Prozeß kann nicht in der hier gewählten Bornschen Näherung behandelt werden, man kann aber mit Hilfe von Betrachtungen, wie sie seinerzeit bei der Behandlung der anomalen elastischen Streuung verwendet wurden (ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930), leicht erkennen, daß in der Umgebung der kritischen Energiewerte auch die unelastische Streuung ähnliche anomale Abweichungen von dem hier berechneten Verhalten zeigen muß.

Das Summenzeichen auf der linken Seite deutet dabei an, daß über sämtliche angeregten Zustände des Kerns zu summieren ist. Ferner konnte in (5) der Term $U_{i,\,N+1}$ unterdrückt werden, da er nur in der nächsten Umgebung des Kerns merklich ist, wo nach unserer Annahme $g(\mathfrak{r}_{N+1})$ vernachlässigbar klein ist. Nun multiplizieren wir (5) mit (4) und integrieren über sämtliche Teilchenkoordinaten. Dadurch fallen auf der linken Seite alle diejenigen Summanden fort, welche nicht gerade zu dem durch (4) bestimmten, von uns speziell ins Auge gefaßten Anregungszustand gehören und wir erhalten nach einiger Rechnung

$$\sqrt{N}\int_K^\infty g(\mathfrak{r}_k)\left\{\Delta_K+\frac{8\pi^2 m_a}{h^2}\varepsilon'\right\}g(\mathfrak{r}_k)\,d\tau_k$$

$$=4e^2\frac{8\pi^2 m_a}{h^2}\sum_{i=1}^{N}(\mathfrak{r}_i)_{ab}\int_K^\infty g(\mathfrak{r}_k)\frac{\mathfrak{r}_k}{r_k^3}f(\mathfrak{r}_k)\,d\tau_k. \tag{6}$$

Dabei ist der in der Störungsenergie auftretende Ausdruck

$$\frac{4e^2}{|\mathfrak{r}_i-\mathfrak{r}_k|}=4e^2\left\{\frac{1}{r_k}+\frac{\mathfrak{r}_i\mathfrak{r}_k}{r_k^3}+\cdots\right\}$$

entwickelt worden, wo der Index i das Teilchen im Kern, der Index k das äußere Teilchen charakterisiert. Das vektorielle Matrixelement

$$(\mathfrak{r}_i)_{ab}=\int a(\mathfrak{r}_i)\cdot\mathfrak{r}_i\cdot b(\mathfrak{r}_i)\cdot d\tau_i=\mathfrak{r}_{ab}$$

ist dem Betrage nach gleich einer für die Kernausdehnung charakteristischen Länge r_{ab}, welche im allgemeinen wesentlich kleiner ist als der Kernradius r_0, und zwar um so kleiner, je höher die zum Übergang $a\longrightarrow b$ gehörige Anregungsenergie ist*. Man bemerkt bei der Rechnung leicht, daß Austauschprozesse zwischen äußeren und inneren Teilchen nicht auftreten, solange die auftreffenden Teilchen nicht merklich in den Kern einzudringen vermögen.

---

* Ich möchte an dieser Stelle Herrn G. Gamow und Herrn L. Landau dafür danken, daß sie mich auf diesen Umstand aufmerksam gemacht haben. Eine obere Grenze für die Größe $\mathfrak{r}_{ab}$ ergibt sich aus dem Summensatz

$$\sum(E_b-E_a)\,\mathfrak{r}_{ab}^2=\frac{h^2}{8\pi^2 m_a}.$$

Wie Herr Landau bemerkt, hat dieser Umstand auch zur Folge, daß die von mir kürzlich (Die Naturwissensch. **18**, 896, 1930) versuchte Abschätzung der kohärenten Kernstreustrahlung korrigiert werden muß und jedenfalls nicht ausreicht, um die hohen, von Meitner und Hupfeld gemessenen Absorptionskoeffizienten zu erklären.

Wir erfüllen nun (6) durch den Ansatz

$$\left\{\Delta + \frac{8\pi^2 m_a}{h^2}\varepsilon'\right\} g(\mathfrak{r}) = 4e^2 \cdot \frac{8\pi^2 m_a}{h^2}\sqrt{N}\,\mathfrak{r}_{ab}\cdot\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\,e^{ikr\cos\vartheta}. \qquad (7)$$

Der Faktor $\sqrt{N}$ auf der rechten Seite von (7) trägt dabei dem selbstverständlichen Umstand Rechnung, daß die Anzahl der von uns betrachteten Prozesse der Anzahl der α-Teilchen im Kern proportional ist. Bei der von uns gewählten Normierung bestimmt die Funktion $g(\mathfrak{r})$ direkt die Anzahl der unelastisch gestreuten Teilchen. Die Lösung von (7) lautet

$$g(\mathfrak{r}) = -4e^2\frac{2\pi m_a}{h^2}\sqrt{N}\cdot\mathfrak{r}_{ab}\int_0^\infty \frac{\mathfrak{r}'}{r'^3}\,e^{ik\mathfrak{r}'\mathfrak{n}_0}\,\frac{e^{ik'|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}|}\,d\tau', \qquad (8)$$

wo $k' = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m_a\varepsilon'}$ und $\mathfrak{n}_0$ der Einheitsvektor der Wellennormalen der einfallenden Welle ist.

Bevor wir das Integral (8) auswerten, müssen wir noch die Größe R geeignet wählen. R muß offenbar so groß sein, daß in kleineren Abständen vom Kern die Eigenfunktion des mit der Energie ε' wegfliegenden α-Teilchens merklich verschwindet, außerhalb von R hingegen sich nahezu wie die Wellenfunktion des kräftefreien Teilchens, $e^{ik'r}/r$, verhält. Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn wir für R denjenigen Abstand wählen, in dem das Teilchen von der Energie ε' am Gamowberg nach der klassischen Theorie reflektiert wird,

$$R = \frac{2Ze^2}{\varepsilon'}. \qquad (9)$$

In unserem Falle ist dabei die Kernladungszahl $Z = 2N$.

Das Integral in (8) ist nun in der bekannten Weise auszuwerten. Wählen wir den Aufpunkt r in großer Entfernung vom Streuzentrum, so können wir $|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}| = r - (\mathfrak{n}\mathfrak{r}')$ setzen, wo $\mathfrak{n}$ den Einheitsvektor in der Beobachtungsrichtung bezeichnet. Dann gilt, wenn wir noch $k'/k = q$ setzen,

$$\int_R^\infty \frac{\mathfrak{r}'}{r'^3}\,e^{ik(\mathfrak{r}'\mathfrak{n}_0)}\cdot\frac{e^{ik'|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}|}\,d\tau' = \frac{e^{ik'r}}{r}\int_R^\infty \frac{\mathfrak{r}'}{r'^3}\,e^{ik\mathfrak{r}'(\mathfrak{n}_0 - q\,\mathfrak{n})}\,d\tau'.$$

Wir orientieren nun das Koordinatensystem so, daß die z'-Achse dem Vektor $\mathfrak{n}_0 - q\cdot\mathfrak{n}$ parallel ist. Die x- und y-Komponente des Integrals verschwindet

dann in diesen Koordinaten, für die z-Komponente erhalten wir nach kurzer Rechnung

$$\int_0^{2\pi} d\varphi' \int_R^{\infty} dr' \int_0^{\pi} \cos\vartheta' e^{ikr'|\mathfrak{n}_0 - q\mathfrak{n}|\cos\vartheta'} \cdot d\cos\vartheta'$$

$$= \frac{4\pi i}{k|\mathfrak{n}_0 - q\mathfrak{n}|} \int_R^{\infty} \frac{\cos kr'|\mathfrak{n}_0 - q\mathfrak{n}|}{r'} dr'.$$

Das Integral auf der rechten Seite ist der Integralkosinus. Wir können ihn der Größenordnung nach durch das Integral zwischen den beiden R am nächsten gelegenen Nullstellen des Integranden ersetzen und erhalten schließlich durch Einsetzen in (8) die einfache Beziehung für die unelastische Streuwelle:

$$g(\mathfrak{r}) = i \cdot \frac{e^{ikr}}{r} \cdot \sqrt{\frac{2}{Z}} \cdot \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \frac{(\mathfrak{r}_{ab}\mathfrak{n})}{|\mathfrak{n}_0 - q\mathfrak{n}|^2}. \tag{10}$$

Nach (10) hängt $g(\mathfrak{r})$ von der Projektion des zur angeregten Kernschwingung gehörigen Vektors $\mathfrak{r}_{ab}$ (der dem zugehörigen Dipolmoment proportional ist) in die Beobachtungsrichtung $\mathfrak{n}$ ab. Da die streuenden Kerne aber offenbar ungeordnet sind, mittelt sich die daraus resultierende Winkelabhängigkeit weg. Die Streuwelle hängt daher von der Richtung nur vermöge des Ausdrucks $|\mathfrak{n}_0 - q\cdot\mathfrak{n}|^2 = 1 + q^2 - 2q\cdot\cos\vartheta$ ab. Wenn q sehr klein ist, d. h. wenn wir uns nur sehr wenig über der Anregungsgrenze befinden, so ist die Streuwelle winkelunabhängig. Sehr langsame unelastisch gestreute α-Teilchen sind also im Raume kugelsymmetrisch verteilt. Für größere q wird aber die Vorwärtsrichtung immer mehr und mehr bevorzugt und die Winkelverteilung geht im Grenzfall $q = 1$, d. h. wenn wir uns sehr weit über der Anregungsgrenze befinden, in die Rutherfordsche $\frac{1}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}$-Verteilung über.

Die Abhängigkeit von der Ordnungszahl ist aber für die unelastische Streuung wesentlich anders als für die elastische, sie nimmt mit $1/Z$ ab.

Die unelastische Streuung dürfte somit am besten bei leichteren Elementen beobachtbar sein, und zwar um so besser, je größer die Energie der primären α-Strahlen ist.

§ 3. Anregung von Kernniveaus. Es ist nun leicht auf Grund von (10) die Wahrscheinlichkeit für einen Anregungsprozeß zu berechnen. Zu diesem Zwecke haben wir lediglich die Anzahl der unelastisch gestreuten

Teilchen zu bestimmen, welche ausgelöst werden, wenn primär ein α-Teilchen pro Sekunde und Quadratzentimeter einfällt:

$$W = \frac{v_a'}{v_a} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} r^2 |g(\mathfrak{r})|^2 \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Durch Einsetzen in (10) erhalten wir

$$W = \frac{8\pi}{3 \cdot Z} \frac{q^5}{(1-q^2)^2} r_{ab}^2, \tag{11}$$

wenn wir beachten, daß $q = \frac{k'}{k} = \frac{v_a'}{v_a} = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}$, und wenn wir die oben erwähnte Mittelung über alle Richtungen von $\mathfrak{r}_{ab}$ vornehmen. (11) ist nun noch mit der Anzahl der in $^1/_{10}$ cm³ Luft enthaltenen Atome zu multiplizieren. Numerisch erhalten wir so für $q = {}^1/_2$, $r_{ab} = 1 \cdot 10^{-13}$ cm, $Z = 26$ (Fe)

$$W \sim 1 \cdot 10^{-9} \text{ pro 1 mm Luft}, \tag{12}$$

also Werte, die eventuell bei Zertrümmerungsversuchen noch eine Rolle spielen können. Für größere q kann aber W leicht von der Größenordnung 10^{-8} werden.

(11) bestimmt, wie man leicht erkennt, auch die Anregungsfunktion, d. h. die Ausbeutewahrscheinlichkeit als Funktion der Einfallsenergie. An der Anregungsgrenze selbst ist $W = 0$, dann wächst es ziemlich schnell an. Daß W für sehr große Einfallsenergie hier gegen unendlich geht, liegt natürlich nur an dem gewählten Näherungsverfahren, welches nur berechtigt ist, solange die einfallenden α-Teilchen nicht merklich in den Kern eindringen können. Man sieht leicht ein, daß W ein Maximum erreicht und schließlich mit wachsender Einfallsenergie wieder abnimmt. In dem — für nicht zu leichte Kerne — praktisch in Frage kommenden Intervall wird jedenfalls die Ausbeute um so besser, je schnellere α-Strahlen zur Verfügung stehen.

§ 4. γ- und Teilchenemission. Wir stellen nun die Frage, was mit einem in der oben beschriebenen Weise angeregten Kern geschieht. Wenn die Energie des angeregten Kerns nicht ausreicht, ein Teilchen zu emittieren, so wird der Kern unter Emission eines γ-Quants in den Grundzustand zurückkehren oder eventuell durch einen strahlungslosen Prozeß ein Sekundärelektron aus der Atomhülle auslösen, wie dies Ellis und Fowler

vor kurzem ausgeführt haben*. Die Intensität der so emittierten γ-Strahlung — die Intensität der sekundären β-Strahlung kann im allgemeinen hier vernachlässigt werden — ist dann direkt durch (11) bzw. (12) gegeben.

Wenn die Anregungsenergie ausreichend ist, um ein im Kern befindliches α- oder H-Teilchen aus dem Kern auszulösen, so wird sich die Anzahl der Teilchenemissionsprozesse zu der der Strahlungsprozesse proportional den zugehörigen Zerfallskonstanten verhalten, wobei die Gesamtzahl der Prozesse natürlich immer durch (11) bestimmt ist.

Die Zerfallskonstante der γ-Strahlung können wir nur näherungsweise angeben, da diesbezügliche Meßresultate nicht bekannt sind. Für sehr harte γ-Strahlen dürfen wir etwa setzen:

$$\lambda_\gamma = 10^{16}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Ist die Zerfallskonstante für die Teilchenemission $\lambda_T = \lambda_\gamma$, so werden ebensoviele Teilchen wie γ-Quanten emittiert. Diese Bedingung liefert daher qualitativ die Grenze, bis zu welcher vorwiegend Teilchen, und von welcher an vorwiegend γ-Strahlung zu erwarten ist.

Reicht die Energie des angeregten Kerns zur Emission eines α-Teilchens aus, so können wir die zugehörige Zerfallswahrscheinlichkeit — gemäß unserer Behandlungsweise des Mehrkörperproblems — als Wahrscheinlichkeit für einen Augerprozeß berechnen, bei welchem ein aus N α-Teilchen bestehender angeregter Kern in den Grundzustand eines aus $(N-1)$ Teilchen zusammengesetzten Kerns übergeht und ein α-Teilchen emittiert wird. Da dieser Umstand von allgemeinerem Interesse ist, gehen wir darauf etwas genauer ein.

Es bezeichne wieder $a(\mathfrak{r}_i)$ die Eigenfunktion eines α-Teilchens im Grundzustand eines aus N α-Teilchen bestehenden Kerns, $b(\mathfrak{r}_i)$ die Eigenfunktion eines angeregten α-Teilchens. $\bar{a}(\mathfrak{r}_i)$ sei die entsprechende Größe für einen Kern von $N-1$ α-Teilchen und schließlich $A(\mathfrak{r}_k)$ die Wellenfunktion des davonfliegenden Teilchens. Die Störungsenergie V, welche die Übergänge verursacht, ist die Differenz zwischen der tatsächlichen Wechselwirkung und derjenigen, welche näherungsweise in der Hartree- bzw. Slater-Fockschen Methode eingeführt wird. Sämtliche eingeführten Eigenfunktionen mit Ausnahme von $A(\mathfrak{r}_k)$ sind nur im Innern des

* Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 1, 180, 1930.

Kernes merklich von Null verschieden, für $A(\mathfrak{r}_k)$ ist im Kerninnern zu setzen†:

$$A(\mathfrak{r}_k) \simeq \sqrt{\frac{4}{h v_a}} \frac{\sin \varkappa r_k}{r} e^{-\frac{4\pi e^2}{h} \frac{Z^*}{v_a} (2u_0 - \sin 2u_0)},$$

$$\cos u_0 = \frac{v_a}{\sqrt{4Z^*}} \cdot \frac{\sqrt{m_a r_0}}{e}. \tag{13}$$

Dabei bezeichnet v_a die Geschwindigkeit des austretenden α-Teilchens, $\varkappa$ ist die Wellenzahl des Teilchens im Kern, Z^* ist die Kernladungszahl des zurückbleibenden Kerns, in unserem Falle somit $2 \cdot (N-1)$, r_0 = Kernradius.

Die Zerfallskonstante ist dann nach Wentzel in bekannter Weise gegeben durch

$$\lambda = \frac{4\pi^2}{h} \left| \int \psi_2 V \psi_1 \, d\tau \right|^2,$$

wo ψ_1 und ψ_2 die Eigenfunktionen von Anfangs- bzw. Endzustand darstellen.

Wir betrachten zunächst den gewöhnlichen radioaktiven Zerfall, bei welchem sich auch der ursprüngliche Kern zunächst im Grundzustand befindet. Durch Einsetzen in die Wentzelsche Formel findet man leicht unter Beachtung der Symmetrieverhältnisse und der Normierung

$$\lambda_a = \frac{4\pi^2}{h} \left| \int \frac{1}{\sqrt{N}} S \bar{a}(\mathfrak{r}_1) \ldots \bar{a}(\mathfrak{r}_{N-1}) A(\mathfrak{r}_N) \cdot V \cdot a(\mathfrak{r}_1) \ldots a(\mathfrak{r}_N) \, d\tau \right|^2,$$

und daraus näherungsweise

$$\lambda_a \sim \frac{16\pi^2}{h^2} \frac{r_0}{v_a} \overline{V}^2 \cdot N \cdot e^{-\frac{8\pi e^2}{h} \frac{Z^*}{v_a} (2u_0 - \sin 2u_0)}.$$

V ist dabei ein Mittelwert der Störungsenergie im Kern. Diese Formel ist im wesentlichen als äquivalent mit der von Gamow und Houtermans l. c. abgeleiteten anzusehen. Insbesondere ist nach ihr λ_a proportional N bzw. der Ordnungszahl Z.

† Vgl. etwa G. Gamow und E. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **52**, 497, 1928. Die Rechnung für den exponentiellen Abfall der Eigenfunktion ist hier genau dieselbe, doch sieht man leicht, daß $A(\mathfrak{r}_k)$ in dem hier verwendeten Bilde innen klein und außen groß ist, gerade umgekehrt wie bei Gamow und Houtermans.

Wenn aber, wie in dem uns hier interessierenden Falle, angeregte Kernzustände eine Rolle spielen, so treten gewisse Austauscheffekte auf. Wir erhalten dann

$$\lambda_a = \frac{4\pi^2}{h}\left|\int \frac{1}{\sqrt{N}} S\,\bar{a}(\mathfrak{r}_1)\ldots\bar{a}(\mathfrak{r}_{N-1})\,A(\mathfrak{r}_N)\cdot V \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} S\,a(\mathfrak{r}_1)\ldots a(\mathfrak{r}_{N-1})\,b(\mathfrak{r}_N)\,d\tau\right|^2,$$

und daraus nach kurzer Rechnung

$$\lambda_a \sim \frac{16\pi^2}{h^2}\frac{r_0}{v_a}\left\{\overline{V}_1 + (N-1)\,\overline{V}_2\right\}^2 e^{-\frac{8\pi e^2}{h}\frac{Z^*}{v_a}(2u_0 - \sin 2u_0)}. \qquad (14)$$

Hier ist $\overline{V}_1$ in leicht ersichtlicher Weise das zur direkten α-Emission gehörige Integral, $\overline{V}_2$ das entsprechende Austauschintegral. Da nun im allgemeinen $\overline{V}_2$ von derselben Größenordnung sein wird wie $\overline{V}_1$, so wird nach (14) λ_a proportional N^2*.

Indem wir nun (14) λ_γ gleichsetzen, können wir unter Beachtung von (13) abschätzen, bis zu welcher Ordnungszahl aus einem angeregten Kern α-Teilchen von vorgegebener Geschwindigkeit austreten können. Die so bestimmte Ordnungszahl nimmt mit abnehmender Austrittsgeschwindigkeit, wie zu erwarten, schnell ab. Ihr numerischer Wert kann allerdings nur sehr ungenau angegeben werden, da er sowohl vom Kernradius als auch von der Größe $\overline{V}$ abhängt. Setzt man $r_0 = 4 \cdot 10^{-13}$ cm und nimmt man die Konstante vor der e-Potenz in (14) zu 10^{22} an, so erhält man z. B. für $v_a = 1{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec

$$Z \sim 20.$$

Diese Schätzung ist natürlich sehr unsicher, doch sei bemerkt, daß Z noch größer wird, wenn wir anstatt (14) die von Gamow und Houtermans abgeleitete Formel, welche auf die radioaktiven Zerfallskonstanten angewendet wurde, benutzen. Es ist daher zu erwarten, daß an leichteren

* Dieser Umstand ist für unser Problem nicht sehr wichtig, er wurde aber deshalb hier ausführlicher erwähnt, weil er vermutlich im Falle der weitreichenden α-Strahlen und in ähnlicher Weise auch für die Feinstruktur der α-Strahlen von Bedeutung sein könnte. Allerdings scheint auch die hier gewählte Näherung — Darstellung der Gesamteigenfunktion als Produkt von Einzelfunktionen — noch immer sehr unzureichend zu sein. Unsere Betrachtungen können daher nur zeigen, daß sich die Zerfallskonstanten zweier verschiedenartiger Umwandlungsprozesse im allgemeinen beträchtlich — um einen Faktor der Ordnung N — unterscheiden können.

Kernen auch Zertrümmerungsprozesse beobachtet werden können, bei denen ein α-Teilchen aus dem Kern ausgelöst wird, selbstverständlich unter der Voraussetzung, daß die energetischen Bedingungen das zulassen. γ-Strahlung wird nur dann merklich vom angeregten Kern emittiert, wenn die Anregungsenergie nicht hoch genug ist, um ein Teilchen emittieren zu können.

Schließlich ist die ganze Rechnung noch für den Fall durchzuführen, daß ein H-Teilchen im Kern vorhanden ist. Es gilt dann, mit denselben Bezeichnungen wie oben

$$\left.\begin{aligned} \lambda_H &\sim \frac{16\pi^2}{h^2}\frac{r_0}{v_H}\overline{V^2}\cdot N\cdot e^{-\frac{4\pi e^2}{h}\frac{Z^*}{v_H}(2u_0-\sin 2u_0)}, \\ \cos u_0 &= \frac{v_H}{e}\sqrt{\frac{m_H r_0}{2Z^*}}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Genau wie oben können wir aus (15) wieder die Grenze der Zertrümmerbarkeit berechnen, wenn wir $\lambda_H = \lambda_\gamma$ setzen. Mit den oben verwendeten Konstanten ergibt sich

$$\begin{aligned} &\text{für } v_H = 2\cdot 10^9 \text{ cm/sec}, \quad Z \sim 40, \\ &\text{für } v_H = 3\cdot 10^9 \text{ cm/sec}, \quad Z \sim 65, \end{aligned}$$

wobei natürlich auch diese Zahlen wieder sehr unsicher sind, aber eher zu niedrig als zu hoch gegriffen sein dürften.

Es sei noch bemerkt, daß die von einem angeregten Kern zu erwartende γ- und Teilchenemission relativ zum emittierenden Kern nach allen Richtungen gleich wahrscheinlich erfolgen muß. Nur der Umstand, daß der angeregte Kern in der Regel durch den Stoß in Bewegung gesetzt wird, hat eine Asymmetrie in bezug auf die Ebene senkrecht zur Einfallsrichtung der primären α-Strahlen zur Folge.

§ 5. Zusammenfassung. Es wird an einigen speziellen Problemen gezeigt, wie die Behandlung des Atomkernes als Mehrkörpersystem durchgeführt werden kann. Es wird insbesondere für den übersichtlicheren Fall so schwerer Kerne, daß die auftreffenden α-Strahlen nicht mehr merklich eindringen können — für Poloniumstrahlen ist diese Bedingung schon bei Stickstoff, für die schnellsten bekannten α-Strahlen etwa bei Aluminium näherungsweise erfüllt —, die Frage untersucht, wie ein Kern durch Zusammenstöße mit α-Strahlen angeregt werden kann. Dabei ergibt sich:

1. *Unelastische Streuung der α-Strahlen.* Ihre Energie ist definiert, die Richtungsverteilung ähnlich der der elastischen Streuung. Die Intensität

der unelastischen Streuung ist von der Ordnungszahl nur schwach abhängig (§ 2).

2. *Anregung des Kerns.* Die Wahrscheinlichkeit, daß durch einen Zusammenstoß ein α-Teilchen im Kern auf ein höheres Niveau gehoben wird, ist beträchtlich, sobald die Energie der einfallenden α-Strahlen die Anregungsenergie merklich übersteigt und ist von der Größenordnung 10^{-8} pro 1 mm Luft (§ 3).

3. H-*Emission.* Der angeregte Kern wird, falls er H-Teilchen enthält, H-Strahlen von diskreter Energie emittieren, und zwar bis zu um so höheren Ordnungszahlen, je höher die Anregungsenergie ist. Die Grenze der Zertrümmerbarkeit kann nur ungenau abgeschätzt werden, scheint aber sehr hoch zu liegen (§ 4).

4. α-*Emission.* Für leichtere Kerne ist es möglich, daß auch α-Strahlen emittiert werden. Dies kann aber nur dann merklich eintreten, wenn der angeregte Kern keine H-Teilchen enthält (§ 4).

5. γ-*Emission.* Wenn die Anregungsenergie zur Teilchenemission nicht ausreicht, geht der angeregte Kern unter Emission eines γ-Quants in den Grundzustand über (§ 4).

Es sind bis heute nur wenige Experimente bekannt, welche mit der hier besprochenen Erscheinung in Zusammenhang stehen. Ich möchte auf die Möglichkeit hinweisen, daß es sich bei dem scharfen Maximum, das Herr Pose im kontinuierlichen H-Spektrum von Al gefunden hat*, um eine solche Anregungsemission handelt.

Die Botheschen Versuche über die γ-Anregung von zertrümmerbaren Kernen können nur insoweit mit der hier behandelten Frage zusammenhängen, als es sich um so weiche Strahlung handelt, daß Zertrümmerung durch die Anregung nicht möglich ist.

Messungen über die Emission von α-Teilchen und über die unelastische α-Strahlstreuung sind bisher nicht bekannt.

Cambridge, den 18. November 1930.

---

* H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930.

Über eine neue Methode zur Messung kleinster Dampfdrucke. Die Dampfdrucke von Quecksilber und Kalium.

III. Mitteilung.

Von **Herbert Mayer** in Cernăuti-Czernowitz.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1930.)

In Fortführung früherer Untersuchungen des Verfassers wird eine neue Methode zur Messung kleinster Dampfdrucke (10^{-7} mm Hg bis 10^{-2} mm Hg) ausgearbeitet. Die Grundlagen der Methode werden diskutiert und experimentell geprüft. Die Anwendbarkeit der Methode wird durch Messung der aus Bestimmungen anderer Autoren* gut bekannten Quecksilber-Dampfdrucke geprüft und bestätigt. Die Kaliumdampfdrucke werden im Temperaturintervall von 69,8° C (Dampfdruck gleich $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ mm Hg) bis 143,2° C (Dampfdruck gleich $4{,}78 \cdot 10^{-4}$ mm Hg) gemessen. Die Ergebnisse werden durch die Formel $\log p \cdot T = -\frac{21087}{4{,}571 \cdot T} + 10{,}418$ dargestellt, die von einer von Weiler** mitgeteilten Formel nur sehr wenig abweicht. Der Vergleich der Dampfdruckwerte des Verfassers mit Werten, die von anderen Beobachtern im gleichen Temperaturintervall oder unmittelbar an dieses anschließend erhalten wurden, ergibt gute Übereinstimmung mit Werten von Weiler und Killian***, dagegen sind von Edmondson und Egerton**** mitgeteilte Werte um etwa 20 bis 30% kleiner.

In den vorangegangenen Mitteilungen† wurde über experimentelle Untersuchungen berichtet, in welchen eine Methode ausgearbeitet wurde, welche sich zur Bearbeitung verschiedener gaskinetischer Probleme sehr geeignet erwies. In Fortführung dieser Untersuchungen wurde diese Methode zu einer Methode für die Messung kleinster Dampfdrucke ausgebaut. In der vorliegenden Mitteilung wird diese Methode beschrieben,

---

* L. Pfaundler, Wied. Ann. **63**, 36, 1897; E. W. Morley, Phil. Mag. (6) **7**, 662, 1904; M. Knudsen, Ann. d. Phys. **29**, 179, 1909; M Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 836, 1910; A. C. Egerton, Phil. Mag. (6) **33**, 33, 1917; M. Volmer u. I. Estermann, ZS. f. Phys. **7**, 1, 1921; Franklin E. Poindexter, Phys. Rev. **26**, 859, 1925.

** J. Weiler, Ann. d. Phys. (5) **1**, 361, 1929.

*** Th. J. Killian, Phys. Rev. **27**, 578, 1926.

**** W. Edmondson u. A. Egerton, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 520, 1927.

† H. Mayer, ZS. f. Phys. **52**, 235, 1928 (I. Mitteilung); H. Mayer, ebenda **58**, 373, 1929 (II. Mitteilung); W. Gerlach u. H. Mayer, ZS. f. techn. Phys. **10**, 457, 1929; H. Mayer, Bul. Fac. de Stiinţe-Cernăuţi **3**, 175, 1929.

über ihre Grundlagen und ihre experimentelle Prüfung berichtet und schließlich die Ergebnisse der Quecksilber- und Kalium-Dampfdruckmessungen mitgeteilt.

A. Die Methode.

Zwei Räume I und II (siehe Fig. 1) sind miteinander durch eine Kapillare K verbunden. Vor der Öffnung dieser Kapillare in II hängt an einem sehr dünnen Quarzfaden ein Flügelchen F. Ausschläge desselben werden mit Spiegel und Skale gemessen. Von II führt eine kurze breitrohrige Verbindung zu einem Hochvakuumpumpenaggregat. An II kann flüssige Luft gelegt werden. Ist zwischen I und II eine Druckdifferenz vorhanden, so fliegen je nach der Richtung derselben entweder mehr oder weniger Moleküle von der Öffnung der Kapillare auf die derselben zugewandte Seite des Flügelchens, als auf die entgegengesetzte Seite desselben; das Flügelchen zeigt daher einen Ausschlag. Dieser Ausschlag ist nun, wie im folgenden gezeigt wird, unter bestimmten Bedingungen ein genaues Maß für die zwischen I und II herrschende Druckdifferenz.

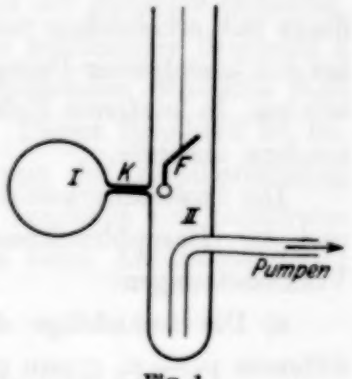


Fig. 1.

Der kurz skizzierte Apparat ist also ein Manometer, und zwar ein sehr empfindliches, da er, wie aus weiter unten gegebenen Daten hervorgeht, mühelos Druckdifferenzen von 10^{-7} mm Hg bis 10^{-2} mm Hg zu messen gestattet. Es hat aber außerdem gegenüber der Mehrzahl der anderen in diesem Druckintervall verwendeten Manometer den Vorteil größter Einfachheit einerseits, und andererseits, daß es von der Natur der Gase oder Dämpfe innerhalb sehr weiter Grenzen unabhängig ist. Auf dieser Tatsache beruht die Möglichkeit, die beschriebene einfache Einrichtung auch zur Messung von Dampfdrucken zu verwenden. Das Prinzip einer solchen Messung ist folgendes: In den Raum I wird die Substanz, deren Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden soll, eingeführt und der Raum dann bis auf die Kapillaröffnung gegen II geschlossen. Mit Hilfe eines den ganzen Raum I einschließlich Kapillare K umgebenden strömenden Flüssigkeitsbades wird derselbe auf einer bestimmten konstanten Temperatur gehalten. In I herrscht dann ein bestimmter konstanter Dampfdruck der dort befindlichen Substanz. In II wird durch ununterbrochenes Pumpen und Kühlen mit flüssiger Luft der Druck so niedrig als möglich gehalten, jedenfalls aber mindestens

um zwei Zehnerpotenzen niedriger als in I. Der Ausschlag des Flügelchens, der im allgemeinen die Druckdifferenz $p_1 - p_2$ mißt, gibt in diesem Falle, wo p_2 sehr klein ist gegenüber p_1, direkt den Druck p_1 in I, d. h. den Dampfdruck der dort befindlichen Substanz bei der Temperatur des Bades. Durch Ändern der letzteren kann der Dampfdruck beliebig geändert werden. Sollen unbekannte Dampfdrucke gemessen werden, so wird das Manometer vorher mit einer Substanz, deren Dampfdrucke aus Messungen mit anderen Methoden gut bekannt sind, geeicht; die Eichung kann jedoch auch, allerdings mit erheblichen technischen Schwierigkeiten, auf die weiter unten bei den Quecksilber-Dampfdruckmessungen beschriebene Art vorgenommen werden. In letzterem Falle sind die Angaben des Manometers nicht relative, sondern absolute.

Die Anwendbarkeit dieser Methode für Druckmessungen im allgemeinen und für Dampfdruckmessungen im besonderen beruht auf folgenden Voraussetzungen:

a) Die Ausschläge des Flügelchens sind der zu messenden Druckdifferenz $p_1 - p_2$ genau proportional; wenn p_2 sehr klein ist gegenüber p_1, so geben sie also direkt p_1.

b) Der Ausschlag ist bei einem bestimmten $p_1 - p_2$ unabhängig von der Natur des Gases oder Dampfes, d. h. unabhängig von der Masse der aus der Kapillare strömenden Moleküle.

c) Der Ausschlag ist innerhalb bestimmter Grenzen, im vorliegenden Falle bis zu 10^{-2} mm Hg hinauf, vom Druck in II unabhängig.

d) Der Ausschlag ist von der Temperatur, d. h. der kinetischen Energie der ausströmenden Moleküle unabhängig.

e) Der Akkomodationskoeffizient der auf das Blatt fallenden Moleküle ist in bezug auf Material und Oberfläche desselben gleich 1.

Zu diesen Voraussetzungen kommt, wenn infolge des den Raum I erwärmenden oder abkühlenden Bades die um die Kapillaröffnung liegende Wand von II eine andere Temperatur haben sollte als das Flügelchen F, noch folgende:

f) Das Manometer darf nicht auch als sogenanntes absolutes Knudsensches Manometer* funktionieren.

Zu diesen unter a bis f aufgezählten Bedingungen ist folgendes zu bemerken:

Zu a und e. Im Falle einer molekularen Strömung durch eine Kapillare, d. h. wenn die mittlere freie Weglänge der Moleküle viel größer ist als

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910.

der Durchmesser der Kapillare und die Länge derselben ebenfalls groß ist gegenüber dem Durchmesser, ist nach Knudsen* die Zahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit aus einem Raum I, in dem der Druck p_1 herrscht, in einen Raum II mit dem Druck p_2 durch den Kapillarquerschnitt strömen, gegeben durch

$$n = \frac{16}{3} \cdot \frac{1}{m \cdot u} \cdot \frac{r^3}{l} \cdot (p_1 - p_2), \tag{1}$$

wo m die Masse und u die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle bedeuten, r den Radius und l die Länge der Kapillare. Ein bestimmter Bruchteil k dieser aus der Kapillare in der Zeiteinheit austretenden Moleküle fällt auf das vor der Kapillare hängende Flügelchen. Dieser Bruchteil ist bestimmt durch die Entfernung des Flügelchens von der Kapillaröffnung und durch die Dimensionen des ersteren; er ist konstant bei konstanter Entfernung. Der Impuls i, den das Flügelchen beim Aufprallen dieser $n \cdot k$-Moleküle erfährt, wird also gleich sein

$$i = n \cdot k \cdot m \cdot u = k \cdot \frac{16}{3} \cdot \frac{r^3}{l} (p_1 - p_2) = C\,(p_1 - p_2).$$

Bei der Reflexion — oder dem Wiederverdampfen — dieser Moleküle wird, wenn ihre Temperatur der des Flügelchens gleich ist, die gleiche Impulsmenge auf dieses übertragen. Jedenfalls ist C in diesem Falle eine Konstante. Dies wurde auch experimentell geprüft; das positive Ergebnis ersieht man aus den Tabellen 1 und 2 der ersten Mitteilung** des Verfassers.

Zwei Einschränkungen müssen hierbei jedoch gemacht werden. Erstens muß berücksichtigt werden, daß das Flügelchen sich durch seinen Ausschlag von der Kapillare entfernt. Dies ändert aber nach dem oben Gesagten den Bruchteil k der auffallenden Moleküle, somit die Empfindlichkeit des Manometers. C ist nicht mehr konstant, sondern mit dem Ausschlag veränderlich. Diese Änderung läßt sich jedoch, wenn das Verteilungsgesetz der aus der Kapillare strömenden Moleküle, die Dimensionen des Flügelchens und seine Entfernung bekannt sind, durch Rechnung bestimmen; andererseits wurde die Empfindlichkeitsänderung, die bei Änderung der Entfernung eintritt, auch experimentell bestimmt und in Übereinstimmung mit der Rechnung gefunden. Die sich auf diese Weise ergebende kleine Korrektur wurde an allen Ausschlagswerten angebracht.

---

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, 75, 1909; siehe auch W. Gaede, ebenda. **41**, 289, 1913.

** l. c.

Zweitens ist zu berücksichtigen, daß die Moleküle, wie es ja bei Dampfdruckmessungen der Fall ist, aus einem Raume höherer oder tieferer Temperatur kommen, also zumindest anfangs eine höhere oder tiefere Temperatur als das Flügelchen haben. Es sind dann zwei Fälle möglich: 1. Das Flügelchen nimmt in kurzer Zeit die Temperatur der Moleküle an. Dann bestehen die oben gemachten Überlegungen weiter zu Recht, C ist eine Konstante. 2. Das Flügelchen hat ständig eine andere Temperatur als die auftreffenden Moleküle. In diesem Falle müßte der Impuls, den das Flügelchen durch die $n \cdot k$ auftreffenden und wieder reflektierten Moleküle erfährt, wie folgt angesetzt werden:

$$i = n \cdot m \cdot k \cdot u_1 + n \cdot m \cdot k \cdot u_2',$$

wo u_1 die Temperatur der auffallenden und u_2' die der reflektierten (oder wiederverdampften) Moleküle bestimmt. Letztere steht nun im engsten Zusammenhang mit dem Akkomodationskoeffizienten. Derselbe wird von Knudsen* definiert durch den Ansatz

$$a = \frac{T_1 - T_2'}{T_1 - T_2},$$

wo T_1 die Temperatur der auffallenden Moleküle, T_2 die des Flügels und T_2' die der reflektierten Moleküle bedeuten. An Stelle der Temperaturen kann man auch die mit ihnen proportionalen mittleren Geschwindigkeitsquadrate setzen. u_2' ist also durch den Akkomodationskoeffizienten bestimmt. Nun geht aber aus der experimentellen Untersuchung von Knudsen* hervor, daß der Akkomodationskoeffizient kaum von 1 verschieden ist, wenn das Molekulargewicht der auffallenden Moleküle nicht sehr klein und die reflektierende Fläche nicht glatt ist. Auf Grund dieser Messungen kann man annehmen, daß der Akkomodationskoeffizient in den in dieser Arbeit in Betracht kommenden Fällen der Einheit gleich ist, d. h. daß die Temperatur u_2' der den Flügel verlassenden Moleküle gleich ist der Temperatur des Flügels u_2. Man hat also

$$i = n \cdot m \cdot k\,(u_1 + u_2) = k \cdot \frac{16}{3} \cdot \frac{r^3}{l} \cdot (1 + u_2/u_1)\,(p_1 - p_2).$$

Der Faktor von $p_1 - p_2$ würde in diesem Falle auch von dem Verhältnis u_2/u_1, d. h. von der Quadratwurzel des Verhältnisses der Temperatur der auffallenden Moleküle zu der des Flügels abhängen. Er kann nur dann konstant sein, wenn u_2/u_1 konstant ist. Dies kann entweder

* l. c.

dann der Fall sein, wenn $u_2 = u_1$; dies ist die schon erörterte Möglichkeit, daß das winzige Flügelchen schon in kurzer Zeit die Temperatur der auffallenden Moleküle annimmt. Der Proportionalitätsfaktor von $p_1 - p_2$ ist dann konstant. Oder aber u_2 ist verschieden von u_1, jedoch u_2/u_1 ist konstant, d. h. u_2 ändert sich bei Änderung von u_1 in demselben Verhältnis.

Um zu entscheiden, ob der Faktor $1 - u_2/u_1$ konstant ist, wurden die Dampfdrucke von Hg im Temperaturintervall von -12^0 C bis $+25^0$ C gemessen und die so gefundenen Werte mit jenen verglichen, die von anderen Beobachtern mit anderen Methoden erhalten wurden. Über diese Prüfung der Methode und ihr positives Ergebnis wird weiter unten berichtet.

Die Tatsache, daß der Akkomodationskoeffizient bei nicht zu kleinem Molekulargewicht und rauher Oberfläche der reflektierenden Wand nicht wesentlich von 1 verschieden ist, ist auch für die Eichung des Manometers von Wichtigkeit. Denn es ist klar, daß die mit einer Molekülsorte bestimmter Temperatur erfolgende Eichung nur dann für die darauffolgende Messung mit einer anderen Molekülsorte anderer Temperatur verwendet werden kann, wenn die Akkomodationskoeffizienten beider in bezug auf Material und gegebene Oberfläche des Flügels entweder bekannt oder gleich der Einheit sind.

Abschließend kann also auf Grund der vorangegangenen Erörterungen und experimentellen Ergebnisse gesagt werden, daß die Ausschläge des Flügelchens der Druckdifferenz streng proportional sind, die unter a und e genannten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Methode also erfüllt sind.

Zu b. Aus den für den Impuls gegebenen Ausdrücken geht hervor, daß der Ausschlag auch von der Masse der ausströmenden Moleküle unabhängig sein muß. Daß dies in der Tat der Fall ist, geht ebenfalls aus den oben zitierten Tabellen 1 und 2 in der ersten Mitteilung des Verfassers hervor.

Zu c. Es ist nach den Voraussetzungen, auf welchen die Knudsensche Formel (1) und ihre experimentelle Prüfung beruht, klar, daß die strenge Proportionalität des Ausschlags mit der Druckdifferenz $p_1 - p_2$ nur so lange zu erwarten ist, als die Strömung durch die Kapillare eine reine Molekularströmung ist. Denn erstens gilt die genannte Formel nur in diesem Bereich, zweitens erleiden bei erhöhtem Druck in II, d. h. von etwa 10^{-2} mm Hg angefangen, die aus der Kapillare austretenden Moleküle auf ihrem Wege bis zum Flügelchen Zusammenstöße mit anderen Molekülen. Infolge der dadurch bewirkten Streuung kann dann die strenge Proportionalität des Ausschlags mit der Druckdifferenz nicht weiter vorhanden

sein. Fig. 2 gibt in graphischer Darstellung das Ergebnis eines zu diesem Zwecke unternommenen Versuchs. In dieser Figur ist die Druckdifferenz pro 1 mm Ausschlag (Ordinate) als Funktion des Druckes im Raume II (Abszisse) eingetragen. Man sieht, daß bei etwa 10^{-2} mm Hg Druck im Raume II eine starke und ziemlich plötzliche Abnahme der Empfindlichkeit des Manometers einsetzt. Unter 10^{-2} mm Hg jedoch ist den Erwartungen gemäß der Ausschlag vom Druck in II völlig unabhängig.

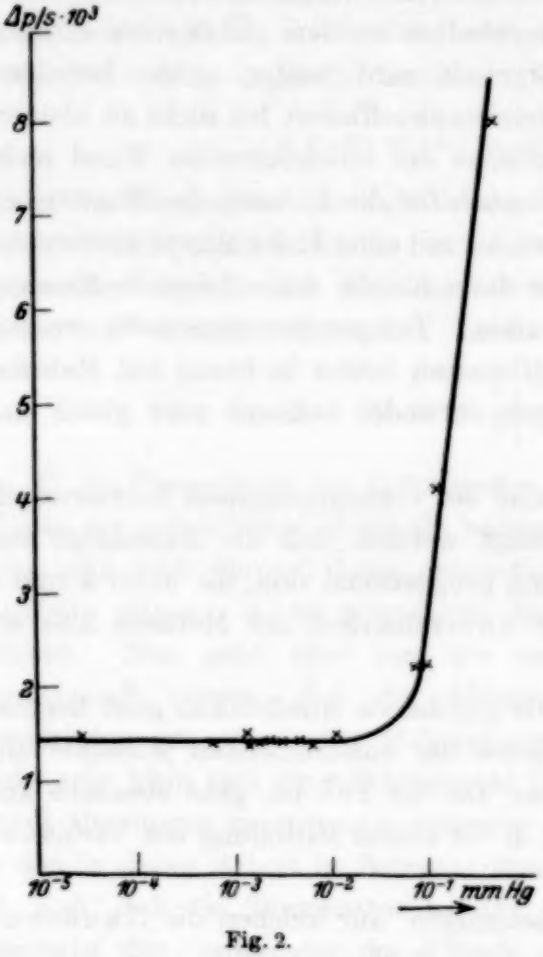


Fig. 2.

Zu d. Die Unabhängigkeit des Ausschlags von der Temperatur bzw. mittleren Geschwindigkeit der ausströmenden Moleküle geht aus dem Ergebnis der experimentellen Prüfung der Anwendbarkeit der Methode durch Messung der Hg-Dampfdrucke hervor. Theoretisch folgt sie ebenfalls aus dem aus der Knudsenschen Formel (1) abgeleiteten Ausdruck für den Impuls, der unter den in a und e erwähnten Einschränkungen die mittlere Geschwindigkeit u der ausströmenden Moleküle nicht mehr enthält.

Zu e siehe a.

Zu f. Da die dem Flügelchen gegenüberliegende Wand, die die Kapillaröffnung umgibt, sich besonders bei den Kalium-Dampfdruckmessungen auf ziemlich hoher Temperatur befindet, über die Temperatur des Flügelchens aber a priori nichts ausgesagt werden konnte, mußte experimentell geprüft werden, ob das Manometer nicht auch als absolutes Knudsensches Manometer* funktioniert. Denn dies würde einen, vom Druck in II und von der Temperaturdifferenz zwischen Wand und Flügel abhängenden zusätzlichen Ausschlag bedeuten. Um dies von vornherein soweit als möglich auszuschließen, wurde das Flügelchen aus zwei, in bezug auf

* l. c.

seine Drehachse, d. h. den Quarzfaden, symmetrischen Teilen hergestellt; eine eventuelle, durch Temperaturdifferenz zwischen Wand und Flügel bei tiefen Drucken hervorgerufene Abstoßung der einen Flügelhälfte mußte dann durch die in entgegengesetzter Richtung erfolgende Abstoßung der anderen Flügelhälfte weitgehend kompensiert werden, während der durch die aus der Kapillare ausströmenden Moleküle verursachte Ausschlag durch diese Anordnung nicht beeinflußt wurde, da diese Moleküle nach wie vor nur auf die eine Flügelhälfte auffielen. Experimentell wurde diese Frage dann in folgender Weise geprüft: Der Raum I, in den bei den Dampfdruckmessungen die Substanz eingeführt wird, blieb leer; die ganze Apparatur wurde ausgepumpt und an II flüssige Luft gelegt. Dann wurde die Temperatur des Bades, welches I umgibt, bis auf etwa 100° C erhöht. Das Manometer schlug während des einige Minuten dauernden Erhöhens der Temperatur aus; es wurde ein maximaler Ausschlag von 200 mm beobachtet. Dann ging dieser trotz gleichbleibender hoher Temperatur des Bades zuerst rasch, dann immer langsamer gegen die Ruhelage zurück; er betrug z. B. nach 10 Minuten nur mehr 30 mm. Dieser während des Erwärmens beobachtete und dann schnell verschwindende Ausschlag rührte also nur von adsorbierten Gasen her, die bei der Erwärmung der Glaswand von I frei wurden und durch die Kapillare nach II strömten.

Nicht unerwähnt soll in diesem Zusammenhang bleiben, daß, wenn keine flüssige Luft an II lag, schon ganz geringe Temperaturänderungen in I oder II, z. B. einmaliges Anhauchen der Glaswand von II, Ausschläge des Manometers verursachten, obwohl beide Räume hoch evakuiert waren. Die Größe und Richtung dieser Ausschläge zeigte jedoch, daß es sich hierbei um Ausschläge handelte, die durch die schon bei kleinen Temperaturänderungen erfolgenden Dampfdruckänderungen der in II und I vorhandenen Hg-Dämpfe verursacht wurden. Bei Kühlung mit flüssiger Luft verschwanden diese Störungen sofort vollkommen, bei Kühlung mit fester Kohlensäure jedoch nur teilweise.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die unter a bis f aufgezählten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Methode zu Dampfdruckmessungen nach eingehender experimenteller und theoretischer Prüfung erfüllt gefunden wurden. Die wichtigste Stütze bildet hierbei die Messung der Quecksilber-Dampfdrucke, über die nun berichtet wird.

B. Die Quecksilber-Dampfdrucke zwischen — 12° C und + 25° C.

Der Apparat. Zwei Glaskugeln I und II (siehe Fig. 3) sind durch ein weites Glasrohr R_1 verbunden, dessen Form aus der Figur zu ersehen

ist. Dieses Rohr R_1 dient im Verein mit dem Seitenrohr r als Quecksilberverschluß. An dem einen Ende geht R_1 in eine Kapillare K_1 aus, die in die Glaskugel II mündet. Knapp vor der Kapillare hat R_1 eine halbkugelförmige Vertiefung, in welcher sich sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Quecksilber befindet. Die Kapillare K_1 ist in ein weiteres Rohr S eingeblasen, welches auch einen Teil des Rohres R_1 umgibt. Durch dieses Rohr S fließt während der Messungen eine geeignete Flüssigkeit bestimmter Temperatur. Jede der Glaskugeln I und II ist mit einem McLeod-Manometer verbunden, welche Drucke bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg zu messen gestatten. Zwischen Glaskugel II und McLeod-Manometer II ist eine Kühlfalle V_2 eingeschaltet. Von der Glaskugel II führt ein Rohr R_2 über eine zweite Kühlfalle V_1 zum Pumpenaggregat. In II hängt vor der Öffnung

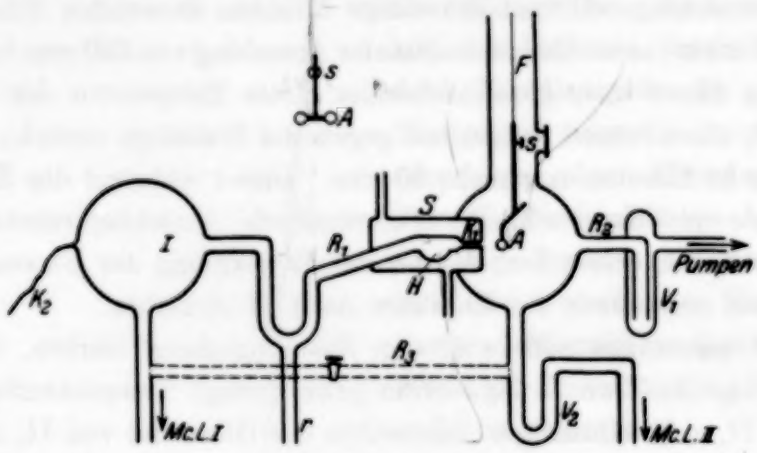


Fig. 3.

der Kapillare das Flügelchen A an einem Quarzfaden F. Seine Form ist in der Fig. 3 links oben zu sehen. Um ein rasches Auspumpen der Apparatur zu ermöglichen, ohne das Flügelchen zu gefährden, sind die beiderseits der Kapillare K_1 gelegenen Apparatteile noch durch ein weites, mit Hahn versehenes Glasrohr R_3 verbunden. Von der Glaskugel I führt eine lange Kapillare K_2 geeigneten Durchmessers zu einem Glasgefäß von etwa 2 Liter Inhalt, in welchem der Gasdruck beliebig verändert werden kann. Kapillare K_2 und Glasgefäß dienen zur Eichung des Manometers.

Die Dicke der verwendeten Quarzfäden* betrug etwa 0,005 mm, ihre Länge etwa 10 cm. Das Flügelchen bestand aus zwei ebenen Aluminium-

* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß frisch eingesetzte Quarzfäden von der genannten Dicke in den ersten darauffolgenden Tagen im evakuierten Apparat ein ständiges, in bestimmter Richtung erfolgendes, aber immer kleiner werdendes Wandern der Ruhelage zeigten. Erst nach einiger Zeit blieb die Ruhelage konstant.

scheibchen von 0,01 mm Dicke und 4 mm Durchmesser. Der Hebelarm des Flügelchens war 4 mm lang. Der Quarzfaden F ist an seinem oberen Ende an einem Glasstab und dieser wieder in einem Glasschliff so befestigt, daß durch Drehung des Schliffes das Flügelchen in der Richtung der Kapillarachse verschoben werden kann.

Die Länge der in den Quecksilber-Dampfdruckmessungen verwendeten Kapillaren K_1 variierte zwischen 5 bis 10 mm, ihr Durchmesser zwischen 0,3 und 0,7 mm.

Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Aufstellung dieser Apparatur, besonders aber jenes Teiles, welcher das Flügelchen enthält; denn sie muß vollständig erschütterungsfrei sein. Das äußerst leichte Flügelchen gerät durch geringste Erschütterungen in Schwingungen, die eine Ablösung ganz unmöglich machen und die wegen der sehr schwachen Dämpfung im Hochvakuum stundenlang andauern. Aus diesem Grunde müssen auch die Pumpen des Hochvakuumpumpenaggregats so gewählt werden, daß die Erschütterungen, die durch das in ihnen siedende Quecksilber verursacht werden, möglichst gering seien. Da sich letztere aber nicht ganz vermeiden lassen, muß die Pumpenaufstellung ebenfalls eine sehr solide sein. Während der Messungen kommt es bei zu schnell erfolgenden Temperaturänderungen des Flüssigkeitsbades ebenfalls oft vor, daß das Flügelchen in starke, jedoch, zum Unterschied von den vorher genannten, regelmäßige Schwingungen versetzt wird. Um diese schnell zu beruhigen, wurde eine Vorrichtung für elektromagnetische Dämpfung angebracht. Dieselbe bestand aus einem aus dünnem Aluminiumblech geschnittenen Streifen, der knapp unter dem Spiegel s befestigt war, und aus einem starken außen befindlichen Elektromagneten. Um eine Verlagerung der Ruhelage zu vermeiden, wurde, wenn sich einmal die Dämpfung während der Messungen als notwendig erwies, keine Ablesung gemacht, solange Strom eingeschaltet war, und vor Beginn derselben auch der Eisenkern des Magneten entfernt.

Die Ruhelage des Flügels wird am besten vor der Eichung und vor Einführung der Substanz, deren Dampfdruck nachher gemessen werden soll, in der Weise bestimmt, daß man die Apparatur soweit als möglich evakuiert, für eine möglichst konstante Temperatur im Raume, in dem sie aufgestellt ist, sorgt und sie mehrere Stunden lang völlig unberührt läßt, damit sich in allen Apparatteilen vollkommenes Temperaturgleichgewicht einstellen kann. Während der Messungen kann man die Ruhelage kontrollieren, wenn man die Temperatur des Bades und damit die der Substanz, deren Dampfdruck bestimmt wird, soweit erniedrigt, daß der dieser Tempe-

ratur entsprechende Dampfdruck keinen Ausschlag mehr verursacht; in diesem Falle muß an II flüssige Luft liegen.

Die Empfindlichkeit des Manometers kann auf dreierlei Art verändert werden. Erstens durch Änderung der Dimensionen des Quarzfadens, zweitens durch Änderung der Dimensionen der Kapillare, drittens durch Änderung der Entfernung zwischen Flügel und Kapillare. Es wurde im Laufe der Untersuchungen von allen drei Möglichkeiten Gebrauch gemacht. Am vorteilhaftesten ist die dritte Art der Empfindlichkeitsänderung, da sie während der Messungen ohne jedwede sonstige Veränderung an der Apparatur vorgenommen werden kann. Sie gestattet aber keine großen Empfindlichkeitsänderungen. Soll letztere um Zehnerpotenzen geändert werden, so müssen die ersten beiden Arten angewendet werden, doch erfordern sie ein Auseinandernehmen des eigentlichen Meßapparats und daher mehrtägige Unterbrechung der Messungen.

Die Eichung des Manometers und die darauf folgende Messung der Quecksilber-Dampfdrucke geschah in folgender Weise: Die ganze Apparatur wurde so lange ausgepumpt, bis das Flügelchen keinen merklichen Ausschlag mehr zeigte, selbst wenn der Hahn in R_3 geschlossen wurde. Öffnet man jetzt den Hahn zwischen Glasgefäß und Kapillare K_2, so strömt eine bestimmte, vom Druck im vorgeschalteten Glasgefäß und von den Dimensionen der Kapillare K_2 abhängige Gasmenge pro Zeiteinheit in die Kugel I und von hier durch R_1 und K_1 in die Kugel II; von hier wird sie durch die ständig arbeitenden Pumpen hoher Pumpgeschwindigkeit weggeschafft. Die aus K_1 ausströmenden Moleküle bewirken einen Ausschlag des Flügelchens. Nach kurzer Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der durch K_2 in I einströmenden und der aus I durch K_1 abströmenden Gasmenge ein, dem ein bestimmter konstanter Ausschlag des Flügelchens entspricht. Durch entsprechende Änderung des Druckes in dem der Kapillare K_2 vorgeschalteten Glasgefäß kann die in I einströmende Gasmenge und damit der Ausschlag des Flügelchens beliebig verändert werden. Sobald der Ausschlag konstant geworden ist, mißt man gleichzeitig mit beiden McLeod-Manometern die Drucke in I und II. Letzterer ist, da während der Messung die Pumpen ständig arbeiten, sehr klein. Die so gemessene Druckdifferenz, dividiert durch den ihr entsprechenden Ausschlag, ergibt die Empfindlichkeit.

Es muß jedoch betont werden, daß diese Art von Eichung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist. Denn es handelt sich hier um Druckdifferenzen von der Größenordnung 10^{-4} mm Hg. Beim Messen solch kleiner Druckdifferenzen mit dem McLeod-Manometer spielen aber die

Strömungswiderstände der Glasrohre, welche einerseits die Glaskugeln I und II mit den McLeod-Manometern verbinden, andererseits der des Rohres R_1 bis zur Kapillare eine bedeutende Rolle. Diese Verbindungen müßten daher so kurz als möglich und mit möglichst weiten Glasrohren gemacht werden. Außerdem ist völlige Konstanz und Gleichmäßigkeit der Temperatur in dem eigentlichen Meßapparat erforderlich, da sonst zu den mit dem McLeod-Manometer meßbaren Druckdifferenzen noch Dampfdruckunterschiede der in der Apparatur befindlichen Quecksilberdämpfe kommen, die, wohl mit McLeod-Manometern unmeßbar, den Ausschlag des Flügelchens beeinflussen.

Aus den genannten Gründen wurde diese Art von Eichung nur einmal bei Messung der Hg-Dampfdrucke vorgenommen. Für die darauf folgenden Messungen der Kaliumdampfdrucke wurde das Instrument mit Quecksilber geeicht, wobei die genannten Schwierigkeiten wegfallen.

Nach der Eichung wird nun ebenfalls sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Hg im Seitenrohr r bis in den U-förmigen Teil des Rohres R_1 gehoben, und zwar bis nahe an die Vertiefung H. Dadurch wird einerseits die Verbindung der beiden Kugeln I und II geschlossen, andererseits wird vor der Kapillare K_1 ein kleiner Raum abgegrenzt, der ebenso wie die in H befindliche Quecksilbermenge und das Ende der bis H reichenden Quecksilbersäule durch die ständig im äußeren Rohr S strömende Flüssigkeit auf bestimmter und konstanter Temperatur gehalten werden kann. Dieser von den Quecksilberoberflächen und der Kapillare abgegrenzte Raum hatte eine Größe von etwa 1 cm^3, die gesamte Hg-Oberfläche betrug etwa 0,3 cm^2.

Die Flüssigkeit, im Falle der Hg-Messungen Salzwasser, kam aus einem Thermostaten von etwa 20 Liter Inhalt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements gemessen, dessen eine Lötstelle im Flüssigkeitsbade in S neben der Vertiefung H lag. Das Thermoelement war künstlich gealtert und mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometers geeicht. Als Fixpunkt wurde bei den Hg-Messungen die Temperatur schmelzenden Eises, bei den K-Messungen die Temperatur siedenden Wassers genommen. Die Temperatur konnte in einem Intervall von 15° C beiderseits der Fixpunkte mit einer Genauigkeit von 0,1° C (= 1 mm Galvanometerausschlag), außerhalb dieses Intervalls mit einer Genauigkeit von 0,2° C gemessen werden.

Nachdem das Quecksilber bis nahe an H gehoben war, wurde an die beiden Kühlfallen V_1 und V_2 flüssige Luft gelegt. Es wurde beobachtet, daß der der Temperatur des Quecksilbers (d. h. des Flüssigkeitsbades) entsprechende Ausschlag des Flügelchens sich momentan mit dem An-

legen der flüssigen Luft einstellt; dies bedeutet, daß die Abnahme des Quecksilberdampfdrucks in II von dem der Zimmertemperatur entsprechenden Wert bis zu dem der Temperatur der flüssigen Luft entsprechenden sich sehr schnell vollzieht.

Änderung der Temperatur der durch S fließenden Flüssigkeit bewirkt entsprechende Änderung des Dampfdrucks und des Ausschlags. Die Ausschläge des Manometers folgen den Temperaturänderungen unmittelbar. Wurde von einer Temperatur T_1 zu einer anderen T_1' übergegangen, so wurde der der letzteren entsprechende Manometerausschlag erst abgelesen, wenn das zur Temperaturmessung dienende Galvanometer einen konstanten Ausschlag und somit konstante Temperatur zeigte. Dies dauerte durchschnittlich nur 2 bis 5 Minuten, wenn der Unterschied zwischen T_1 und T_1' einige Grade nicht überschritt; etwa 10 Minuten nach der ersten der Temperatur T_1' entsprechenden Ablesung wurde immer nochmals abgelesen, um der Konstanz des Manometerausschlags sicher zu sein. Die Konstanz der Temperatur wurde in diesem Zeitintervall ständig durch Beobachtung des Galvanometerausschlags geprüft. In den ersten Versuchen wurde die Temperatur einige Male bis zu 2 Stunden möglichst konstant gehalten und während der ganzen Zeit der Manometerausschlag kontrolliert. Er war immer vollkommen konstant. In mehreren Fällen wurde, nachdem die Temperaturreihe T_1, T_1', T_1'', ... $T_1^{(n)}$ in einem Sinne durchlaufen war, dieselbe Temperaturreihe zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Werte ohne Unterbrechung in entgegengesetztem Sinne von $T_1^{(n)}$ bis T_1 durchlaufen. Wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist, sind die so gefundenen Werte der einer bestimmten Temperatur entsprechenden Manometerausschläge gleich.

In den Tabellen 1 bis 4 werden die Ergebnisse von vier Messungsreihen gegeben. Die Empfindlichkeit des Manometers in der betreffenden Reihe ist am Kopfe jeder Tabelle eingetragen. Sie wurde nur in der in Tabelle 1 gegebenen Meßreihe durch Eichung mit trockener Luft bestimmt. Da die hierauf gemessenen Hg-Dampfdruckwerte sehr gut mit den mit Hilfe der Formel von Smith und Menzies*

$$\log p = 9{,}907\,3436 - 0{,}651\,99 \cdot \log T - \frac{3276{,}628}{T}$$

berechneten Werten von etwa $+5^0$ C aufwärts übereinstimmen, wurde wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten der absoluten Eichung in den anderen Meßreihen wie folgt verfahren: Es wurden ohne vorherige Eichung

* A. Smith u. A. W. C. Menzies, Ann. d. Phys. **33**, 979, 1910.

Tabelle 1 †.

Empfindlichkeit $3{,}23 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag* ††.

Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
14,5	— 11,0° C	0,000 047	60	0,05° C	0,000 194
18	— 9,9	58	70	1,5	226
21,5	— 8,5	69	81,5	2,9	263
24	— 7,5	78	91	$3{,}8_5$	294
26,5	— 6,5	86	102	$4{,}9_5$	330
30	— 5,5	97	102*	4,9*	330*
34,5	— 4,6	111	115,5	$6{,}1_5$	337
35,5*	— 4,2*	115*	134	7,7	432
38,5	— $3{,}5_5$	124	134,5*	$7{,}6_5$*	432*
43	— 2,7	139	166,5	10,1	538
48,5	— $1{,}7_5$	157	209,5	12,4	676
54	— 0,9	174	262	14,9	847
60*	— 0,05*	194*	305,5	16,8	988

Tabelle 2.

Empfindlichkeit $5{,}33 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
32,5	— $1{,}1_5$° C	0,000 173	100	10,1° C	0,000 536
34,5	— 0,7	184	110	10,9	586
35	— 0,4	187	120	11,8	639
37,5	0,3	200	133	12,9	710
39,5	0,7	207	146	13,9	776
42	1,5	224	159	15,0	846
49	2,6	261	176	16,1	938
55	$3{,}5_5$	293	191	17,2	0,001 02
60	4,5	319	203	18,2	1 11
67	5,6	365	228	19,3	1 21
74	6,6	395	252	20,6	1 34
82,5	7,8	441	268	21,4	1 43
92	$9{,}1_5$	489	292	22,6	1 56

Tabelle 3.

Empfindlichkeit $1{,}32 \cdot 10^{-5}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
94	19,4° C	0,001 21	125	22,7° C	0,001 61
105	$20{,}7_5$	1 35	138	23,7	1 78
113	21,5	1 46	150	25	1 94

† Die mit Sternchen versehenen Werte wurden in derselben Messungsreihe, jedoch beim Rückgang erhalten.

†† Die Entfernung der Skale vom Manometerspiegel betrug 1,30 m.

Tabelle 4.

Empfindlichkeit $1{,}00 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
46	— 11,7° C	0,000 046	177	— 0,8° C	0,000 177
51	— 11,0	51	189	— 0,2	189
56	— 10,4	56	191	0,0	191
61	— 10,0	61	192	0,0	192
71	— 8,7	71	195	0,2	195
76	— 8,3	76	204	0,7	204
83	— 7,7	83	219	1,3	219
84	— 7,5	84	227	1,9	227
97	— 6,6	97	258	2,6	258
113	— 5,6	113	282	3,6	282
110	— 5,4	110	291	3,8	291
136	— 3,4	136	322	4,8	322

die bestimmten Temperaturen entsprechenden Ausschläge des Manometers gemessen. Dann wurde für eine in der Nähe von + 10° C liegende Temperatur dieser Meßreihe der ihr entsprechende Dampfdruck mit Hilfe der obigen Formel berechnet und dann aus diesem und dem entsprechenden Ausschlag des Manometers die Empfindlichkeit desselben in dieser Meßreihe.

Aus den in den Tabellen 1 bis 4 gegebenen Werten wurden graphisch die in der zweiten Kolonne der Tabelle 5 eingetragenen Mittelwerte berechnet. Zum Vergleich sind in der dritten Kolonne die den Landolt-Börnstein-Tabellen (Aufl. 1923) entnommenen Werte eingetragen; dieselben sind, wie schon erwähnt, mit Hilfe der Formel von Smith und Menzies berechnet. In der vierten Kolonne sind die mit Hilfe der von Knudsen* mitgeteilten Formel

$$\log p = 10{,}5724 - 0{,}847 \log T - \frac{3342{,}26}{T}$$

berechneten Werte eingetragen.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß für Temperaturen über 0° C die Übereinstimmung der Dampfdruckwerte des Verfassers mit den in den Landolt-Börnstein-Tabellen gegebenen Werten eine vollkommene ist. Unter 0° C stimmen sie dagegen besser mit den Knudsenschen Werten überein. Es sei auch noch erwähnt, daß in diesem Temperaturintervall auch Messungen von Franklin E. Poindexter** (Ionisationsmanometer) und unter 0° C auch von M. Volmer und I. Estermann*** (Messung der Verdampfungs-

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **29**, 184, 1909.
** Franklin E. Poindexter, Phys. Rev. **26**, 859, 1925.
*** M. Volmer u. I. Estermann, ZS. f. Phys. **7**, 1, 1921.

Tabelle 5.

Temperatur T	Quecksilberdampfdruck nach		
	H. Mayer	Tabellen Landolt-Börnstein	M. Knudsen
— 11° C	0,000 050	—	0,000 058
— 10	60	—	65
— 9	67	—	72
— 8	76	—	81
— 7	86	—	90
— 6	97	—	100
— 5	110	—	111
— 4	123	—	123
— 3	138	—	136
— 2	154	—	151
— 1	174	—	167
0	191	0,000 207	185
1	215	—	203
2	243	252	225
3	270	—	249
4	302	306	274
5	335	—	302
6	371	370	332
7	409	—	365
8	447	447	402
9	489	—	441
10	536	537	485
11	590	—	—
12	650	645	—
13	716	—	—
14	781	773	—
15	850	—	766
16	945	922	—
17	0,001 01	—	—
18	1 09	0,001 10	—
19	1 18	—	—
20	1 27_5	1 31	0,001 19
21	1 38_5	—	—
22	1 51	1 55	—
23	1 64	—	—
24	1 79_5	1 83	—
25	1 97	—	1 83

geschwindigkeit) vorliegen, mit denen die vom Verfasser mitgeteilten Werte ebenfalls gut übereinstimmen.

Aus diesen Ergebnissen ersieht man, daß die beschriebene Methode zur direkten Messung von Dampfdrucken nicht nur anwendbar, sondern wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit auch sehr geeignet ist.

C. Die Kaliumdampfdrucke zwischen 60° und 140° C.

Der Apparat. Für diese Messungen wurde der Apparat teilweise umgebaut, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist. Die Glaskugel I (siehe Fig. 3), die

Kapillare K_2 und das Mc Leod-Manometer I sind entfernt, da sie zur Eichung des Manometers mit trockener Luft dienten, dieses jedoch für die folgenden Messungen mit Quecksilber geeicht wurde. Von der Glaskugel II führt jetzt nur eine einzige Verbindung über die Kühlfalle V zu dem Pumpenaggregat und zu einem Mc Leod-Manometer, das jetzt nur zur Kontrolle des Druckes in II diente. An das Rohr R_1 ist ein kleines Glasgefäß G_1 angeblasen; an dieses wurde vor Beginn der Messungen ein zweites mit mehrfach destilliertem Kalium gefülltes Glasgefäß G_2 angeblasen. Das Seitenrohr r ist knapp vor seiner Mündung in R_1 stark verengt. Zur Eichung wurde das Quecksilber durch r soweit in R_1 gehoben, daß es in dem rechten Schenkel des jetzt nur schwach geneigten U-Rohres wieder bis nahe an die Kapillare K_1 reichte. Dann wurde das Kalium, das sich beim Anblasen von G_2 an G_1 an der Oberfläche oxydierte, von G_2 nach G_1

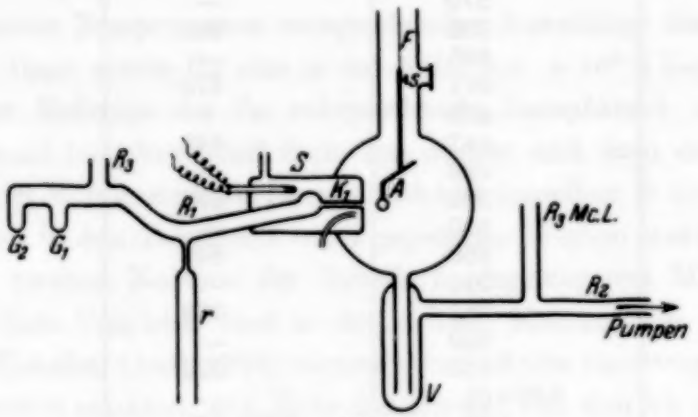


Fig. 4.

hinüberdestilliert, wobei die Verbindung R_3 zum Pumpenaggregat offen war. Dann wurde geeicht und nachher das Quecksilber aus R_1 und r wieder entfernt. Das Kalium wurde nun aus G_1 in den U-förmigen Teil von R_1 hinüberdestilliert, und zwar so viel, daß es ungefähr ebensoweit an die Kapillare K_1 heranreichte, wie vorher bei der Eichung das Quecksilber. Die Verengung von r verhinderte ein Hinunterfließen des Kaliums in den Hg-Behälter, in den r mündet.

Als Flüssigkeit für das Temperaturbad wurde jetzt Öl verwendet, dessen Siedepunkt über 200° C lag. Um ein Abkühlen des Öles auf seinem Wege vom Thermostaten bis S zu vermeiden, wurde dieses Leitungsrohr mit Asbest und Heizdraht umwickelt. Diese Heizeinrichtung ermöglichte nicht nur die Vermeidung der Abkühlung des Öles, sondern erwies sich auch als ein sehr bequemes Mittel, eine bestimmte Temperatur des Ölbades zu erzeugen und konstant zu halten.

Bezüglich des Ganges der Messungen gilt das über die Messung der Quecksilberdampfdrucke gesagte. Auch hier wurde wiederholt geprüft, ob der einer bestimmten Temperatur entsprechende Ausschlag konstant blieb, wenn diese Temperatur eine längere Zeit hindurch konstant gehalten wurde. Auch wurde in vielen Messungsreihen die Temperaturreihe zuerst in einem Sinne und ohne Unterbrechung daran anschließend im entgegengesetzten Sinne durchlaufen. Allerdings konnte hier beim Rückgang wegen der hohen Temperatur nicht wie bei den Hg-Dampfdruckmessungen immer genau die gleiche Temperatur hergestellt werden, wie beim Hingang.

Geeicht wurde in allen Fällen mit Quecksilber von 0° C Temperatur. Der dieser Temperatur entsprechende Dampfdruck wurde gleich 0,000194 mm Hg angenommen, d. i. gleich dem Mittelwert der drei in Tabelle 5 gegebenen Werte.

Der Gesamtfehler der Messungen setzt sich aus drei Teilen zusammen: Erstens dem Fehler bei der Eichung, zweitens dem Fehler bei der Temperaturbestimmung, drittens dem Fehler bei der Nullpunktsbestimmung und der Ablesung des Manometerausschlags. Der erste dieser Teilfehler ist klein; denn einerseits konnte die Temperatur von 0° C, auf der das Quecksilber bei der Eichung gehalten wurde, sowohl sehr konstant gehalten als auch mit größter Genauigkeit bestimmt werden. Andererseits ist der Fehler bei der Ablesung des Manometerausschlags durch die Größe des letzteren und die Ablesegenauigkeit, d. i. 1 bis 2 mm*, bestimmt. Da die Ausschläge bei der Eichung, die dem Dampfdruck des Quecksilbers bei 0° C entsprachen, zwischen 100 und 300 mm variierten, erhält man hierfür einen Fehler von etwa 1%. Es muß jedoch nochmals bemerkt werden, daß bei der Eichung der Hg-Dampfdruck bei 0° C gleich 0,000194 angenommen wurde, während der von Knudsen gefundene Wert 0,000184 um 5% kleiner ist.

Der zweite, aus dem Fehler bei der Temperaturmessung sich ergebende Teilfehler (Ablesegenauigkeit 0,1 bis 0,2° C) ist 0,5 bis 1%. Der dritte, der durch die Ablesegenauigkeit der durch die Dampfdrucke des Kaliums verursachten Ausschläge bedingt ist, ist natürlich wieder von der Größe derselben abhängig. Für einen mittleren Ausschlag von 100 mm erhält man so einen Gesamtfehler von etwa 4%.

In den Tabellen 6 bis 13 sind die Ergebnisse der Kalium-Dampfdruckmessungen eingetragen. Die Manometerausschläge sind, wie eingangs

---

* Mitberücksichtigt ist dabei auch die Nullpunktsbestimmung.

Tabelle 6.

Empfindlichkeit $1{,}02 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometer-ausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometer-ausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
20,5	98,7° C	$2{,}09 \cdot 10^{-5}$	93,5	117,0° C	$9{,}54 \cdot 10^{-5}$
24,5	99,3	$2{,}49 \cdot 10^{-5}$	141,5	122,3	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$
41*	106,1*	$4{,}18 \cdot 10^{-5}$*	142*	122,4*	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$*
35,5	106,7	$3{,}62 \cdot 10^{-5}$	183	126,4	$1{,}87 \cdot 10^{-4}$
57,5*	111,1*	$5{,}86 \cdot 10^{-5}$*	191	126,7	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$
64,5	112,8	$6{,}58 \cdot 10^{-5}$	246	131,4	$2{,}51 \cdot 10^{-4}$
59,5	113,6	$6{,}08 \cdot 10^{-5}$	—	—	—

Tabelle 7.

Empfindlichkeit $1{,}04 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Ausschlag.*

Manometer-ausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometer-ausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
10	90,6° C	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	136,0*	121,8° C*	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$*
32,5	101,2	$3{,}38 \cdot 10^{-5}$	150*	122,8*	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$*
63,5	109,3	$6{,}60 \cdot 10^{-5}$	198,5	126,9	$2{,}06 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8.

Empfindlichkeit $1{,}03 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometer-ausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometer-ausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
6	76,3° C	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$	103	117,8° C	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$
26	98,7	$2{,}68 \cdot 10^{-5}$	107*	118,8*	$1{,}10 \cdot 10^{-4}$*
35,5*	106,3*	$3{,}65 \cdot 10^{-5}$*	142	122,6	$1{,}46 \cdot 10^{-4}$
56.5	110,8	$5{,}82 \cdot 10^{-5}$	153*	123,3*	$1{,}57 \cdot 10^{-4}$*
74,5	112,3	$7{,}68 \cdot 10^{-5}$	179*	126,0*	$1{,}84 \cdot 10^{-4}$*
93*	116,6*	$9{,}57 \cdot 10^{-5}$*	177	126,7	$1{,}82 \cdot 10^{-4}$
98	117,3	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	193*	127,8*	$1{,}99 \cdot 10^{-4}$*
98,5*	117,5*	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$*	233	131,1	$2{,}38 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 9.

Empfindlichkeit $0{,}85 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometer-ausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometer-ausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
17,2	90,3° C	$1{,}46 \cdot 10^{-5}$	95,5	113,6° C	$8{,}10 \cdot 10^{-5}$
32,5	99,7	$2{,}76 \cdot 10^{-5}$	114	116,7	$9{,}70 \cdot 10^{-5}$
68	109,3	$5{,}78 \cdot 10^{-5}$	114*	116,7*	$9{,}70 \cdot 10^{-5}$*
69*	109,5*	$5{,}86 \cdot 10^{-5}$*	178	122,7	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$
79,5*	111,4*	$6{,}75 \cdot 10^{-5}$*	—	—	—

Tabelle 10.

Empfindlichkeit $8{,}5 \cdot 10^{-7}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
2,8	72,4° C	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	53,5	106,3° C	$4{,}68 \cdot 10^{-5}$
4,7	73,4	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	80	111,4	$6{,}97 \cdot 10^{-5}$
8,5	83,1	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	88,5*	112,0*	$7{,}52 \cdot 10^{-5}$*
14,5	91,0	$1{,}23 \cdot 10^{-5}$	98,5	112,8	$8{,}48 \cdot 10^{-5}$
31,5*	99,2*	$2{,}68 \cdot 10^{-5}$*	125,5	117,4	$1{,}08 \cdot 10^{-4}$
32,5	99,6	$2{,}89 \cdot 10^{-5}$	160	121,2	$1{,}36 \cdot 10^{-4}$
36,5	102,5	$3{,}22 \cdot 10^{-5}$	206	126,0	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11.

Empfindlichkeit $5{,}05 \cdot 10^{-7}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
2,5	59,2° C	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	105,5	108,7° C	$5{,}37 \cdot 10^{-5}$
3,5	70,0	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	139	112,3	$7{,}06 \cdot 10^{-5}$
13,5	80,3	$6{,}9 \cdot 10^{-6}$	190	116,4	$9{,}66 \cdot 10^{-5}$
23,5	86,3	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	197	117,2	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$
40	93,9	$2{,}04 \cdot 10^{-5}$	217	118,7	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$
52,5	99,0	$2{,}67 \cdot 10^{-5}$	262	121,9	$1{,}32 \cdot 10^{-4}$
62,5	101,6	$3{,}19 \cdot 10^{-5}$	290	123,0	$1{,}48 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 12.

Empfindlichkeit $5{,}05 \cdot 10^{-7}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
4,5	69,7° C	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	95	106,2° C	$4{,}80 \cdot 10^{-5}$
12,5	79,4	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$	128	111,9	$6{,}82 \cdot 10^{-5}$
23,5	86,4	$1{,}19 \cdot 10^{-5}$	200	118,1	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$
37	94,0	$1{,}87 \cdot 10^{-5}$	255	121,8	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$
51,5	99,3	$2{,}60 \cdot 10^{-5}$	—	—	—

Tabelle 13.

Empfindlichkeit $1{,}60 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p	Manometerausschlag mm	Temperatur T	Dampfdruck p
84,5	121,7° C	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	244	137,8° C	$3{,}90 \cdot 10^{-4}$
129	128,1	$2{,}06 \cdot 10^{-4}$	299	143,2	$4{,}78 \cdot 10^{-4}$
173	133,2	$3{,}90 \cdot 10^{-4}$	—	—	—

erwähnt (siehe a), korrigiert; doch ist diese Korrektur nur klein; sie beträgt bei den größten Ausschlägen max. 4 mm.

Aus den Tabellen ersieht man vor allem, daß — Ausnahme bilden nur einige Werte der ersten Meßreihe (Tabelle 6) — beim Rückgang bei ungefähr gleicher Temperatur auch fast gleiche Dampfdrucke gefunden wurden, wie beim Hingang. Ferner zeigt ein Vergleich der annähernd der gleichen Temperatur entsprechenden Dampfdruckwerte verschiedener Meßreihen (d. i. verschiedener Tabellen), daß die Werte auch gut übereinstimmen. Um dies leichter zu übersehen, sind einige dieser Werte in der folgenden Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Tabelle	Temperatur in ° C	Dampfdruck in mm Hg · 10^5
6	99,3	2,49
8	98,7	2,68
9	99,7	2,76
10	99,2	2,68
10	99,6	2,89
11	99,0	2,67
12	99,3	2,60
		mm Hg · 10^4
6	122,3	1,44
6	122,4	1,45
7	122,8	1,55
8	122,6	1,46
9	122,7	1,51
10	123,0	1,48

Aus dieser Übereinstimmung der Werte verschiedener Meßreihen, d. h. gemessen mit Apparaten verschiedener Empfindlichkeit, ersieht man, daß die Werte von den Dimensionen der Kapillare, des Quarzfadens und von der Entfernung Kapillare—Flügel ganz unabhängig sind. Die letztere variierte in den Messungen zwischen 2 bis 8 mm.

Aus den Temperaturen der verschiedenen Meßreihen, die innerhalb eines Intervalls von 1° C liegen, wurde die mittlere Temperatur berechnet; ebenso der mittlere Dampfdruck aus den diesen Temperaturen entsprechenden Dampfdruckwerten der verschiedenen Meßreihen*. Die so erhaltenen Mittelwerte sind in Tabelle 15 eingetragen.

* Zum Beispiel sind die an zwölfter Stelle der Tabelle 15 eingetragenen Werte die Mittelwerte der in der Tabelle 14 in der zweiten Reihe gegebenen Temperaturen und der diesen entsprechenden Dampfdruckwerte, die in der dritten Reihe gegeben sind, usw.

Tabelle 15.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
59,2° C	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	98,7° C	$2{,}30 \cdot 10^{-5}$	118,5° C	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$
69,8	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	99,3	$2{,}68 \cdot 10^{-5}$	121,5	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$
72,4	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	101,8	$3{,}26 \cdot 10^{-5}$	122,7	$1{,}49 \cdot 10^{-4}$
73,4	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	106,3	$4{,}19 \cdot 10^{-5}$	125,5	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$
76,3	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$	109,2	$5{,}91 \cdot 10^{-5}$	126,5	$1{,}89 \cdot 10^{-4}$
79,8	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$	111,4	$6{,}66 \cdot 10^{-5}$	127,9	$1{,}91 \cdot 10^{-4}$
83,1	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	112,5	$7{,}11 \cdot 10^{-5}$	131,2	$2{,}44 \cdot 10^{-4}$
86,4	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	113,6	$7{,}09 \cdot 10^{-5}$	133,2	$2{,}60 \cdot 10^{-4}$
90,6	$1{,}23 \cdot 10^{-5}$	116,6	$9{,}64 \cdot 10^{-5}$	137,8	$3{,}67 \cdot 10^{-4}$
94,0	$1{,}96 \cdot 10^{-5}$	117,4	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	143,2	$4{,}50 \cdot 10^{-4}$

Diese Dampfdruckwerte lassen sich durch die Formel

$$\log p = -\frac{4448{,}7}{T} + 7{,}403$$

oder in der von Weiler gewählten Darstellungsweise durch die Formel

$$\log p \cdot T = -\frac{21087}{4{,}571 \cdot T} + 10{,}418 \qquad (2)$$

darstellen; die Konstanten sind nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Formel (2) ergibt als Dampfdruck beim Siedepunkt (1030° K) 845 mm statt 760 mm, also einen nur um 11% zu hohen Wert, obwohl hierbei vom höchsten in der vorliegenden Arbeit gemessenen Wert um mehr als das Millionenfache extrapoliert werden muß.

Im gleichen Temperaturintervall liegen Messungen von Killian (80 bis 130° C, Ionisationsmanometer) und von Edmondson und Egerton (100 bis 200° C, Knudsenmethode) vor; unmittelbar an dieses anschließend Messungen von Weiler (150 bis 350° C, magnetooptische Methode)*. Die aus den Messungen dieser Beobachter abgeleiteten Formeln sind

$$\log p = -\frac{4964}{T} + 8{,}71 \qquad \text{(Killian)} \qquad (3)$$

$$\log p = -\frac{4507}{T} + 7{,}3447 \qquad \text{(Edmondson und Egerton)} \qquad (4)$$

$$\log p \cdot T = \frac{21100}{4{,}571 \cdot T} + 10{,}37 \qquad \text{(Weiler)} \qquad (5)$$

Die von Weiler gegebene Formel ist von der des Verfassers nur wenig verschieden. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Dampfdrucke

* Eine Zusammenstellung der bis 1927 vorliegenden Ergebnisse findet man auch bei H. Rowe, Phil. Mag. (7) **3**, 534, 1927.

Tabelle 16.

Temperatur	Dampfdruck berechnet nach			
	Mayer Formel (2)	Weiler Formel (5)	Killian Formel (3)	Edmondson und Egerton Formel (4)
60° C	$1{,}10 \cdot 10^{-6}$	$9{,}67 \cdot 10^{-7}$	$6{,}50 \cdot 10^{-7}$	$6{,}46 \cdot 10^{-7}$
70	$2{,}69 \cdot 10^{-6}$	$2{,}38 \cdot 10^{-6}$	$1{,}73 \cdot 10^{-6}$	$1{,}60 \cdot 10^{-6}$
80	$6{,}34 \cdot 10^{-6}$	$5{,}56 \cdot 10^{-6}$	$4{,}44 \cdot 10^{-6}$	$3{,}77 \cdot 10^{-6}$
90	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	$1{,}24 \cdot 10^{-5}$	$1{,}08 \cdot 10^{-5}$	$8{,}48 \cdot 10^{-6}$
100	$3{,}01 \cdot 10^{-5}$	$2{,}64 \cdot 10^{-5}$	$2{,}52 \cdot 10^{-5}$	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$
110	$6{,}17 \cdot 10^{-5}$	$5{,}42 \cdot 10^{-5}$	$5{,}61 \cdot 10^{-5}$	$4{,}01 \cdot 10^{-5}$
120	$1{,}21 \cdot 10^{-4}$	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	$7{,}52 \cdot 10^{-5}$
130	$2{,}32 \cdot 10^{-4}$	$2{,}04 \cdot 10^{-4}$	$2{,}46 \cdot 10^{-4}$	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$
140	$4{,}29 \cdot 10^{-4}$	$3{,}77 \cdot 10^{-4}$	$4{,}90 \cdot 10^{-4}$	$2{,}70 \cdot 10^{-4}$

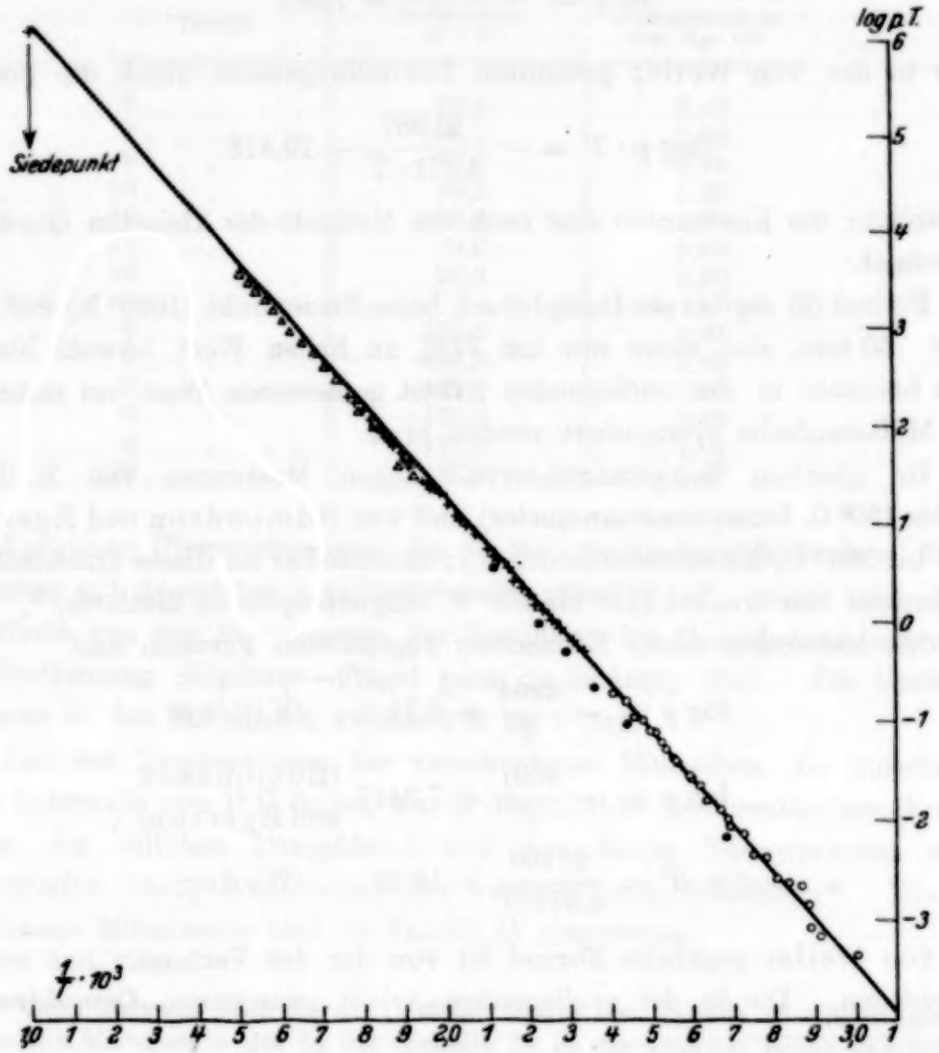


Fig. 5.
○ Mayer, ● Egerton, × Weiler, △ Kröner.

schließen sich, wie man sowohl aus dem Vergleich der Formeln als auch aus Tabelle 16 und Fig. 5 ersehen kann, am besten an die von Weiler gefundenen Werte an; ebenso ist die Übereinstimmung mit den Werten von Killian um 120° C eine gute. Dagegen sind die Werte von Edmondson und Egerton um etwa 20 bis 30% kleiner als die des Verfassers; ebenso führen eine Reihe anderer Formeln*, die aus Messungen der Kaliumdampfdrucke bei höheren Temperaturen abgeleitet wurden, durchweg zu kleineren Werten. Die Unterschiede liegen außerhalb der Fehlergrenzen.

Herrn Prof. E. Badareu, in dessen Institut die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sage ich für die weitgehende Unterstützung derselben meinen besten Dank. Ebenso danke ich Frl. L. Gregor für wertvolle Hilfe bei den Messungen.

Cernăuți (Czernowitz), Institut für Experimentalphysik, Oktober 1930.

---

* Literatur hierzu siehe W. Edmonson u. A. Egerton, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 533, 1927.

Die Dampfdrucke des Ramsayfettes.

Von **Herbert Mayer** in Cernăuti-Czernowitz.

(Eingegangen am 25. November 1930.)

Mit einer a. a. O. beschriebenen Methode* wird der Dampfdruck des Gummifettes von Ramsay bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß von einem bestimmten und konstanten Dampfdruck dieses Fettes nur dann gesprochen werden kann, wenn das Gummifett vorher stunden- bzw. tagelang bei einer über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur im Vakuum entgast wurde. Der Dampfdruck des so behandelten Gummifettes** betrug bei 12,6° C $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.

Genaue Messungen des Dampfdrucks des Gummifettes von Ramsay und der Änderung desselben mit der Temperatur liegen nach Kenntnis des Verfassers bisher nicht vor. Bei Woodrow*** findet man nur die Angabe, daß in Systemen mit mehreren Schliffen und Hähnen bei Anwendung von Kühlung mit flüssiger Luft unter gleichzeitiger Einwirkung von Kokosnußkohle der Druck von etwa 10^{-6} mm Hg erreicht werden kann, während dieser Grenzdruck ohne Kühlung etwa $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg beträgt. Dunoyer****, der das Gummifett vor der Verwendung längere Zeit im Vakuum bei etwa 40° C entgast, teilt mit, daß man dann leicht Drucke von 10^{-5} bis 10^{-6} mm Hg erreichen kann. Es ist aber auf Grund dieser Angaben schwer zu entscheiden, ob in diesen mitgeteilten Werten, die den bei Evakuierung eines Apparats erreichbaren Grenzdruck darstellen, der Dampfdruck des Ramsayfettes die Hauptkomponente ist. Denn nur in diesem Falle würden die obigen Werte ungefähr die Dampfdrucke dieses Gummifettes bei Zimmertemperatur darstellen. Mit Rücksicht auf diese mehr qualitativen Angaben schien es wünschenswert, genaue Messungen des Dampfdrucks dieser Substanz zu machen.

Methode und Apparat. Die Meßmethode ist die gleiche, wie sie vom Verfasser bei Messung der Quecksilber- und Kaliumdampfdrucke verwendet wurde (l. c.). Auch der Apparat war, abgesehen von einigen kleinen Änderungen, dem bei den Kalium-Dampfdruckmessungen gebrauchten gleich.

Bei der Messung wurde in folgender Weise vorgegangen: Das Ramsayfett wurde in ein an das Rohr R_1 (siehe Fig. 4, l. c.) angeblasenes Glas-

---

* H. Mayer, ZS. f. Phys. **67**, 240, 1931.

** Das untersuchte Fett war von der Firma Leybold's Nachfolger, Köln, geliefert und trug die Signatur: Ramsay-Fett zäh, Nr. 1749.

*** J. W. Woodrow, Phys. ZS. **15**, 868, 1914.

**** Zitiert nach Handb. d. Exper.-Phys. Bd. 1, S. 387.

gefäß G_1 eingeführt und letzteres geschlossen. Dann wurde die ganze Apparatur ausgepumpt, das Quecksilber im Seitenrohr r bis in das Rohr R_1 gehoben, und zwar so weit, daß es bis nahe an die Kapillare K_1 heranreichte. Dadurch war auch die Verbindung von G_1 über R_1 und K_1 nach II geschlossen. Bei ständigem Pumpen wurde dann das Gummifett in G_1 bis über den Schmelzpunkt erwärmt und etwa 1 bis 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, bis keine sichtbare Gasabgabe mehr erfolgte*. Die abgegebenen Gase wurden durch das Rohr R_2 von den Pumpen abgesaugt.

Nach dem Entgasen des Gummifettes wurde das Manometer in der üblichen Weise mit Hilfe des Quecksilberdampfdrucks bei 0° C geeicht, wobei natürlich an der Kühlfalle V flüssige Luft lag. Nach der Eichung wurde die flüssige Luft wieder weggenommen, das Quecksilber aus R_1 und r entfernt und nun das Gummifett im Vakuum mittels einer geeigneten Vorrichtung in flüssigem Zustande von G_1 in den schwach U-förmigen Teil von R_1 überführt, und zwar auch so weit, daß es bis nahe an die Kapillare K_1 heranreichte.

Auf die gewünschte Temperatur wurde es mit Hilfe des durch S fließenden Ölbades gebracht; sie wurde mit einem Kupfer-Konstantanthermoelement gemessen, dessen eine Lötstelle im Ölbade ganz nahe der Oberfläche des bis nahe an die Kapillare heranreichenden Gummifettes lag. Die andere Lötstelle lag in schmelzendem Eise.

Ergebnisse. Legt man nach Einführung des Gummifettes in R_1 und nach Abkühlung desselben bis auf Zimmertemperatur an die Kühlfalle flüssige Luft, so schlägt das Manometer bei einer Empfindlichkeit von $1{,}15 \cdot 10^{-6}$ mm Hg pro 1 mm Manometerausschlag etwa 150 mm aus. Dieser Ausschlag beginnt aber sofort kleiner zu werden; er fällt anfangs rasch, später immer langsamer, bis er schließlich nach vielen Stunden einen fast konstanten Wert annimmt. Diese Abnahme des beim Anlegen der flüssigen Luft eintretenden Ausschlags trotz konstanter Temperatur wurde nun weder bei den Quecksilber-Dampfdruckmessungen noch bei den Kalium-Dampfdruckmessungen beobachtet. Im Falle der Quecksilber-Dampfdruckmessungen z. B. schlug das Manometer im Augenblick des Anlegens der flüssigen Luft an V aus, jedoch blieb, wie a. a. O. erwähnt wurde, dieser Ausschlag auch stundenlang konstant, wenn die Temperatur ebenfalls konstant gehalten wurde.

* Es muß hier betont werden, daß das Gummifett bei diesem ersten Erwärmen sehr große Gasmengen abgibt; es sollte aus diesem Grunde vor seiner Verwendung als Schmiermittel von Schliffen und Hähnen immer erst im Vakuum sorgfältig entgast werden.

Der hier beobachtete anfängliche Ausschlag setzt sich nun aus zwei Teilen zusammen: Ein Teil wird durch das Abströmen der Quecksilberdämpfe aus dem Raume hinter der Kapillare, in welchem sich auch das Ramsayfett befindet, verursacht; denn vor Anlegen der flüssigen Luft ist ja die ganze Apparatur, also auch jener kleine Raum, von Hg-Dämpfen erfüllt. Ein zweiter Teil des Ausschlags ist durch den Dampfdruck des Gummifettes verursacht. Es ist nun sehr leicht, die beiden Teile voneinander zu trennen. Man schließt zu diesem Zwecke den Raum I vor der Kapillare, in welchem sich sonst die Substanz, deren Dampfdrucke gemessen werden sollen, befindet, vorerst leer ab und legt an die Kühlfalle flüssige Luft. Wieder beobachtet man einen anfänglichen Ausschlag, der jedoch jetzt nur etwa 60 mm beträgt (bei unveränderter Empfindlichkeit des Manometers) und schnell zurückgeht. Nach etwa 20 bis 30 Minuten ist er vollkommen verschwunden, das Manometer ist in die Ruhelage zurückgekehrt. Man kennt somit genau den früher erwähnten ersten Teil des Ausschlags und seine Abklingzeit, kann also jetzt über den zweiten Teil ebenfalls bestimmte Angaben machen. Letzterer aber ist ein Maß für den Dampfdruck des Gummifettes.

In der folgenden Tabelle 1 ist in der ersten Kolonne diese zweite Komponente des Ausschlags eingetragen, in der zweiten Kolonne die den Ausschlägen des Manometers entsprechenden Dampfdrucke, in der dritten Kolonne die Zeit, gerechnet vom Zeitpunkt des Anlegens der flüssigen Luft. Die vor dieser Messung durch Eichung mit Hg bestimmte Empfindlichkeit des Manometers ist am Kopfe der Tabelle angegeben, ebenso die Temperatur des Gummifettes, die während der ganzen Messung konstant gehalten wurde*.

Tabelle 1. Temperatur des Gummifettes 15,6° C.
Empfindlichkeit $1{,}15 \cdot 10^{-6}$ mm Hg *pro* 1 mm *Manometerausschlag.*

Ausschlag	Dampfdruck	Zeit		Ausschlag	Dampfdruck	Zeit	
mm	mm Hg	Std.	Min.	mm	mm Hg	Stdn.	Min.
95	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	—	0	44	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	2	—
85	$9{,}8 \cdot 10^{-5}$	—	5	42	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	2	15
80	$9{,}2 \cdot 10^{-5}$	—	10	41	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	2	30
75	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$	—	15	40	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	2	45
71	$8{,}1 \cdot 10^{-5}$	—	20	39	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	3	—
67	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	—	25	38	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$	3	30
62	$7{,}1 \cdot 10^{-5}$	—	30	36	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$	4	—
50	$5{,}8 \cdot 10^{-5}$	1	—	34,5	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	4	30
49	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$	1	15	34	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$	5	—
47	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	1	30	34	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$	5	30
45	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$	1	45	16,5*	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$*	18	—

* Dem letzten Wert der Tabelle entspricht eine Temperatur von 13,6° C.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß der Ausschlag zuerst ziemlich rasch, dann immer langsamer abnimmt. Nach etwa 5 Stunden ist diese Abnahme nur noch bei Beobachtungszeiten über einer Stunde zu bemerken. Nach etwa 20 Stunden ist der Ausschlag fast völlig konstant. Man muß aus diesem Ergebnis wie auch aus allen folgenden Beobachtungen schließen, daß der Dampfdruck des Gummifettes sich aus mehreren Komponenten zusammensetzt, die verschiedenen leichter bzw. schwerer verdampfenden Komponenten des Gummifettes entsprechen. Die beobachtete Abnahme des Dampfdruckes ist dann leicht durch die Annahme zu erklären, daß in der obersten Schicht der Gummifettoberfläche infolge rascheren Verdampfens der flüchtigeren Komponenten eine zunehmende Verarmung an diesen und daher eine Abnahme des Dampfdruckes eintritt. Solange das Fett fest ist, wird diese Verarmung nur zu einem sehr kleinen Teil durch Diffusion der flüchtigeren Bestandteile aus dem Innern an die Oberfläche ersetzt werden, der Dampfdruck muß also ständig bis zu einem bestimmten Grenzwert abnehmen.

Daß dieser Grenzwert nicht mehr sehr verschieden ist von dem letzten in der Tabelle gegebenen Wert, ersieht man aus Tabelle 2. Sie enthält die Ergebnisse der Fortsetzung der Messung, deren erste Ergebnisse in Tabelle 1 eingetragen sind; an dem Manometer lag ununterbrochen flüssige Luft (3 Tage) und durch S floß ebenfalls ununterbrochen Öl von Zimmertemperatur. Die erste Kolonne der Tabelle 2 enthält die Temperatur, die zweite den gemessenen Dampfdruck, die dritte die Zeit, gerechnet vom Zeitpunkt des Anlegens der flüssigen Luft an das Manometer.

Tabelle 2.

Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg	Zeit Stdn.
13,5	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	18
12,9	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	42
12,6	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	66
13,8	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	72

Man sieht, daß mit der Zeit noch eine weitere Abnahme des Dampfdrucks eintrat, jedoch ist diese gegenüber der im ersten Teil der Messung beobachteten klein. In einer zweiten Messungsreihe wurde wieder nach 19 Stunden nach dem Anlegen der flüssigen Luft bei einer Temperatur von 14,0° C ein Dampfdruck von $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ mm Hg gemessen, welcher mit dem in der ersten Messungsreihe nach der gleichen Zeit beobachteten Wert fast identisch ist.

Man kann auf Grund dieser Ergebnisse sagen, daß bei einer Temperatur von etwa 13° C der Grenzdampfdruck, den das zähe Ramsayfett nach längerem Stehen im Hochvakuum hat, etwa $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg ist.

Gleiche Beobachtungen wie bei der obigen Zimmertemperatur wurden auch bei höheren Temperaturen gemacht, doch konnten in diesen Fällen aus technischen Gründen die Messungen nicht über so große Zeitintervalle ausgedehnt werden, um zu einem Grenzdampfdruck des Gummifettes bei der betreffenden Temperatur zu kommen. Die im folgenden gegebenen Werte sollen daher nur als annähernd angesehen werden, die Enddampfdrucke des Gummifettes bei verschiedenen Temperaturen sind sicherlich noch kleiner. Für das praktische Arbeiten jedoch dürften die weiter unten mitgeteilten Werte von Wichtigkeit sein, da es wohl selten vorkommt, daß dem Gummifett vor seiner Verwendung die flüchtigeren Bestandteile so sorgfältig entzogen werden.

Tabelle 3 enthält in der ersten Kolonne die Temperaturen des Gummifettes, in der zweiten die Anfangsdampfdrucke, in der dritten die Zeit, nach deren Ablauf die in der vierten Kolonne gegebenen Dampfdrucke beobachtet wurden. Innerhalb dieser Zeitintervalle wurde die entsprechende Temperatur konstant gehalten.

Tabelle 3.

Temperatur °C	Anfangsdampfdruck mm Hg	Zeit Stdn.	Dampfdruck mm Hg
17,0	$6{,}8 \cdot 10^{-5}$	2	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$
25,8	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	—	—
31,0	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	—	—
34,7	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	1	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
35,0	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	4	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
35,0	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	7	$0{,}9 \cdot 10^{-4}$
37,3	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	2	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$

Bei Annäherung an den Schmelzpunkt* bzw. Überschreiten desselben beginnt der Dampfdruck plötzlich sehr stark zu steigen; ändert man in der Nähe dieses Punktes die Temperatur nur um wenige zehntel Grad, so ändert sich der Ausschlag des Manometers um viele 100 mm. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß nach dem Flüssigwerden des Gummifettes leicht flüchtige Bestandteile aus dem Innern an die Oberfläche kommen. So stieg z. B. der Dampfdruck bei Erwärmen von 37,6 bis 38,8° C von $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ mm Hg bis $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg.

* Das vom Verfasser verwendete Gummifett begann bei etwa 36° C zu schmelzen, bei 41° C war es dünnflüssig.

Erwärmt man über den Schmelzpunkt und hält diese Temperatur einige Stunden lang konstant, so erhält man bei darauffolgendem Abkühlen Werte, die den Endwerten des Dampfdruckes naheliegen, wie man aus der folgenden Tabelle 4 ersehen kann. Die Empfindlichkeit des Manometers betrug in dieser Meßreihe $2{,}50 \cdot 10^{-6}$ mm Hg pro 1 mm Manometerausschlag.

Tabelle 4.

Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg	Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg
38,8	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	21,4	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
34,0	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	18,5	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$
29,0	$7{,}3 \cdot 10^{-5}$	17,5	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
25,0	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	16,5	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
24,0	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$		

Herrn Prof. E. Badareu, in dessen Institut die Messungen ausgeführt wurden, sage ich für die Unterstützung der Arbeit meinen besten Dank.

Cernăuti (Czernowitz), Institut für Experimentalphysik, Oktober 1930.

Die Beharrungsgesetze in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **Myron Mathisson** in Warschau.

(Eingegangen am 8. Dezember 1930.)

Begriff des Untergrundes. — Gravitationsgleichungen auf gekrümmtem Untergrund in erster Näherung. — Die Reziprozitätsmethode. — Neue Variationsgleichungen für die Beharrungsgesetze. — Konstanz von Ladung und Masse. — Geodätische Bewegung. — Zusammenfassung.

§ 1. Es sei möglich, die Komponenten des Maßtensors für alle Punkte eines Weltbereiches als eine Summe $g_{ik} + \gamma_{ik}$ darzustellen, wobei γ_{ik} als klein angenommen wird und (g_{ik}) den Maßtensor eines gewissen Riemannschen Weltbereichs W darstellt. Die metrische Mannigfaltigkeit W werden wir den *Untergrund* nennen und (γ_{ik}) als ein Tensorfeld *in* W betrachten. Dichten, kovariante Ableitungen, Herauf- und Herunterziehen der Indizes, die elektromagnetischen Größen — alles wollen wir auf die Metrik des Untergrundes beziehen. Von den g_{ik} setzen wir voraus, daß sie stetig sind und stetige Ableitungen bis auf die dritte Ordnung haben.

Die Einstein-Maxwellschen Gleichungen wollen wir nach den γ_{ik} entwickeln und Gleichungen niedrigster Ordnung benutzen. Die Gleichungen und ihre Lösungen werden jedenfalls in einer gewissen kleinen Umgebung der Materieteilchen ihren legitim approximativen Charakter einbüßen, da man annehmen darf, daß die Entwicklungen nach den γ_{ik} in der Umgebung der Materieteilchen nicht mehr konvergieren. Es seien daher die *einzelnen* Materieteilchen unserem Weltbereich W durch enge, voneinander getrennte, die Welt in eindimensional unendlicher Erstreckung durchziehende Röhren entzogen. Für das Innere der Weltröhren dürfen unsere Lösungen als ungültig angesehen werden. Trotzdem werden sich für gewisse innerhalb der Röhren laufende zeitartige Weltlinien einschränkende Gleichungen ergeben. Die letztgenannten Weltlinien werden wir Singularitätslinien nennen, da unsere Lösungen innerhalb der Röhren unrichtig, rein formal doch aber bestimmt sein werden und auf den Singularitätslinien Pole haben. Von den Singularitätslinien selbst setzen wir voraus, daß in allen ihren Punkten die Sehne (Δx^i) nach dem entsprechenden Bogen Δs entwickelt werden kann, wenigstens für ein endliches Intervall $0 \leqq |\Delta s| \leqq \delta$, und daß eine Singularitätslinie nicht in die Umgebungen anderer Singularitätslinien eindringt, wo unsere Entwicklungen nach den γ_{ik} falsch werden.

§ 2. Es seien $K^{\varepsilon}_{i\alpha\beta}$, K_{ik}, K die Krümmungsgrößen des Untergrundes und es bedeute ∇_i die kovariante Differentiation ($\nabla^i = g^{i\alpha}\nabla_\alpha$). Die elektromagnetischen Gleichungen (nullte Näherung in bezug auf die γ_{ik}) haben die Gestalt* (es ist $\Box = g^{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta$)

$$\left.\begin{aligned} L_i(\varphi_k) \equiv \Box\,\varphi_i - K^{\varepsilon}_i\varphi_\varepsilon &= 0,\\ \nabla_i\varphi^i &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Die Feldstärken f_{ik} berechnen sich aus den Potentialen φ_i:

$$f_{ik} = \nabla_k\varphi_i - \nabla_i\varphi_k.$$

Wir wollen nun die Krümmungskomponenten in erster Näherung berechnen. Der metrische Tensor hat die kovarianten Komponenten

$$g_{ik} + \gamma_{ik}.$$

Für die kontravarianten Komponenten findet man leicht die erste Näherung

$$g^{ik} - \gamma^{ik}.$$

Es ist tatsächlich bis auf Größen zweiter Ordnung

$$(g_{i\alpha} + \gamma_{i\alpha})\,(g^{k\alpha} - \gamma^{k\alpha}) = \delta^k_i$$

(gleich dem gemischten Einheitstensor).

Benutzen wir ein Koordinatensystem, das in einem vorgegebenen Punkte für den Untergrund geodätisch ist, so gilt bis auf Größen zweiter Ordnung für die kovariante Krümmungskomponente $R_{\alpha\beta ik}$ in diesem Punkte**

$$R_{\alpha\beta ik} = K_{\alpha\beta ik} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\gamma_{\alpha k}}{\partial x^\beta\,\partial x^i} + \frac{\partial^2\gamma_{\beta i}}{\partial x^\alpha\,\partial x^k} - \frac{\partial^2\gamma_{\beta k}}{\partial x^\alpha\,\partial x^i} - \frac{\partial^2\gamma_{\alpha i}}{\partial x^\beta\,\partial x^k}\right).$$

(Die $R_{\alpha\beta ik}$ stellen die vollständige, aus dem metrischen Tensor $g_{ik}+\gamma_{ik}$ berechnete Krümmung dar.) Es gilt weiter in demselben geodätischen Koordinatensystem und für den nämlichen Punkt

$$\nabla_\beta\nabla_i\gamma_{\alpha k} = \frac{\partial^2\gamma_{\alpha k}}{\partial x^\beta\,\partial x^i} - \gamma_{rk}\frac{\partial}{\partial x^\beta}\left\{\begin{matrix}\alpha\,i\\ r\end{matrix}\right\} - \gamma_{\alpha r}\frac{\partial}{\partial x^\beta}\left\{\begin{matrix}k\,i\\ r\end{matrix}\right\},$$

$$\frac{\partial}{\partial x^\beta}\left\{\begin{matrix}\alpha\,i\\ r\end{matrix}\right\} - \frac{\partial}{\partial x^\alpha}\left\{\begin{matrix}\beta\,i\\ r\end{matrix}\right\} = K^r_{i\beta\alpha},$$

die Dreiindizessymbole beziehen sich auf den Untergrund. Die Krümmung $R_{\alpha\beta ik}$ läßt sich nun in dem ins Auge gefaßten Punkte folgendermaßen darstellen:

$$R_{\alpha\beta ik} = K_{\alpha\beta ik} + \tfrac{1}{2}(\nabla_\beta\nabla_i\gamma_{\alpha k} + \nabla_k\nabla_\alpha\gamma_{\beta i} - \nabla_\alpha\nabla_i\gamma_{\beta k} - \nabla_k\nabla_\beta\gamma_{\alpha i}) + \tfrac{1}{2}(K^r_{i\beta\alpha}\gamma_{rk} + K^r_{i\beta k}\gamma_{r\alpha} + K^r_{ik\alpha}\gamma_{r\beta}).$$

* A. S. Eddington, Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung, S. 259. Berlin, Springer, 1925.

** Eddington, l. c., S. 98.

Wegen ihres invarianten Charakters ist diese Beziehung für jeden Punkt und für beliebiges Koordinatensystem gültig. Es sei

$$\psi_i^k = \gamma_i^k - \gamma\,\delta_i^k, \quad \gamma = \tfrac{1}{2}\,\gamma_i^i.$$

Dann beträgt $R_{\beta k}$, d. h. $(g^{\alpha i} - \gamma^{\alpha i})\,R_{\alpha\beta ik}$, bis auf Größen zweiter Ordnung,

$$R_{\beta k} = K_{\beta k} - \tfrac{1}{2}\,\Box\,\gamma_{\beta k} + \tfrac{1}{2}\,(K_\beta^r\,\gamma_{rk} + K_k^r\,\gamma_{r\beta}) - \gamma_r^\alpha\,K_{\beta\alpha k}^r.$$

Die Potentiale sollen dabei die Bedingung

$$\nabla_k\,\psi_i^k = 0 \tag{2}$$

erfüllen. Den Näherungswert von R_k^β berechnen wir, als $(g^{\beta r} - \gamma^{\beta r})\,R_{rk}$:

$$R_k^\beta = K_k^\beta - \tfrac{1}{2}\,\Box\,\gamma_k^\beta + \tfrac{1}{2}\,(K_r^\beta\,\gamma_k^r - K_k^r\,\gamma_r^\beta) - \gamma_r^\alpha\,K^{r\beta}{}_{\alpha k}.$$

Daraus folgt

$$R = K - \Box\,\gamma - \gamma_r^\alpha\,K_\alpha^r.$$

Es sei

$$L_i^k(\psi_{\alpha\beta}) = -\tfrac{1}{2}\,\Box\,\psi_i^k + \tfrac{1}{2}\,(K_r^k\,\psi_i^r - K_i^r\,\psi_r^k + \delta_i^k\,K^{\alpha\beta}\,\psi_{\alpha\beta}) - K^{rk}{}_{\alpha i}\,\psi_r^\alpha + (K_i^k - \tfrac{1}{2}\,\delta_i^k\,K)\,\psi \quad (\psi = \tfrac{1}{2}\,\psi_i^i). \tag{3}$$

Dann ist

$$R_i^k - \tfrac{1}{2}\,\delta_i^k\,R = K_i^k - \tfrac{1}{2}\,\delta_i^k\,K + L_i^k. \tag{3'}$$

Durch Herunterziehen von k entsteht aus L_i^k ein Tensor, der in bezug auf i, k unsymmetrisch ist.

§ 3. Es bedeutet keine Einschränkung, anzunehmen, es sei

$$\nabla_k\,\varphi^k = 0, \qquad \nabla_k\,\psi_i^k = 0. \tag{4}$$

Ist es nämlich nicht von vornherein der Fall, so können wir setzen:

$$\varphi_i = \bar{\varphi}_i + \nabla_i\,\varphi,$$
$$\psi_{ik} = \bar{\psi}_{ik} + \nabla_k\,\xi_i + \nabla_i\,\xi_k - g_{ik}\,\nabla_r\,\xi^r$$

(die Substitution für ψ_{ik} läuft auf eine infinitesimale Koordinatentransformation hinaus) und die Bedingungen (4) für die neuen Potentiale realisieren, indem wir φ und die ξ^i aus den Gleichungen bestimmen:

$$\Box\,\varphi = \nabla_i\,\varphi^i, \qquad \Box\,\xi_i + \nabla_r\,\nabla_i\,\xi^r - \nabla_i\,\nabla_r\,\xi^r = \nabla_k\,\psi_i^k. \tag{5}$$

Durch Anwendung der Formel

$$\nabla_\alpha\,\nabla_\beta\,\varphi_i - \nabla_\beta\,\nabla_\alpha\,\varphi_i = K_{i\beta\alpha}^s\,\varphi_s \tag{6}$$

erhält man für (ξ_i) die Gleichung

$$\Box\,\xi_i + K_i^r\,\xi_r = \nabla_r\,\psi_i^r.$$

Durch Lösung der Gleichungen (5) kann man stets das Bestehen der Normierungsbedingungen (4) für die Potentiale erzwingen, und zwar für eine endliche Umgebung irgendeines Punktes.

§ 4. Die linearen Differentialausdrücke der Potentiale, $L_i(\varphi_\alpha)$ und $L_i^k(\psi_{\alpha\beta})$, sind zweiter Ordnung und sich selbst adjungiert. Sie erfüllen die Reziprozitätsbeziehungen

$$p^\alpha L_\alpha(\varphi_\beta) - \varphi^\alpha L_\alpha(p_\beta) = \nabla_i \omega^i,\ \omega_i = p^\alpha \nabla_i \varphi_\alpha - \varphi^\alpha \nabla_i p_\alpha; \tag{7}$$

$$p_\beta^\alpha L_\alpha^\beta(\psi_{ik}) - \psi_\beta^\alpha L_\alpha^\beta(p_{ik}) = \nabla_i \omega^i,\ \omega_i = p^{\alpha\beta} \nabla_i \psi_{\alpha\beta} - \psi^{\alpha\beta} \nabla_i p_{\alpha\beta};\ (p_{ik} = p_{ki}) \tag{7'}$$

Genügt (p_α), als Potentialvektor aufgefaßt, den Maxwellschen Gleichungen

$$\nabla_k f_i^k = 0, \qquad f_{ik} = \nabla_k p_i - \nabla_i p_k,$$

so hängt $L_\alpha(p_\beta)$ nur von $\nabla_k p^k$ ab. Denn es ist $L_\alpha(\varphi_\beta)$ mit den Maxwellschen Gleichungen identisch, wenn die Normierung $\nabla_\alpha \varphi^\alpha = 0$ erfüllt ist. Es wird daher $L_\alpha(p_\beta)$ für $p_\alpha = \nabla_\alpha \xi$ nur von $\nabla_\alpha p^\alpha$, d.h. von $\Box\, \xi$ abhängen. Wir haben in der Tat nach (1)

$$L_i(\nabla_k \xi) = \Box\, \nabla_i \xi - K_i^r \nabla_r \xi.$$

Nun ist aber nach (6)

$$\Box\, \nabla_i \xi = g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_i \nabla_\beta \xi = \nabla_i \Box\, \xi + K_i^r \nabla_r \xi,$$

und daher

$$L_i(\nabla_k \xi) = \nabla_i q, \quad q = \Box\, \xi. \tag{8}$$

Wir wollen jetzt $L_i^k(p_{\alpha\beta})$ berechnen für $p_{ik} = \nabla_i \xi_k + \nabla_k \xi_i$. Dazu werden wir uns der Formel

$$\nabla_\alpha \nabla_\beta A_{ik} - \nabla_\beta \nabla_\alpha A_{ik} = K_{i\beta\alpha}^s A_{sk} + K_{k\beta\alpha}^s A_{is} \tag{9}$$

bedienen, die für jeden kovarianten Tensor A_{ik} gültig ist. Aus (6) ergibt sich

$$\Box\, \nabla_i \xi_k = g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha (\nabla_i \nabla_\beta \xi_k + K_{ki\beta}^s \xi_s)$$

und dann aus (9)

$$\Box\, \nabla_i \xi_k = \nabla_i \Box\, \xi_k + K_i^s \nabla_s \xi_k + 2 K_{ki\alpha}^s \nabla^\alpha \xi_s + \xi_s \nabla_\alpha K^s{}_{ki}{}^\alpha.$$

Aus der Bianchischen Identität

$$\nabla_\alpha K_{ki\beta}^s + \nabla_i K_{k\beta\alpha}^s + \nabla_\beta K_{k\alpha i}^s = 0$$

erhält man

$$\nabla_\alpha K_{sk}{}^\alpha{}_i = \nabla_k K_{is} - \nabla_s K_{ik}$$

und demnach

$$\Box\, \nabla_i \xi_k = \nabla_i \Box\, \xi_k + K_i^s \nabla_s \xi_k + 2 K_{ki\alpha}^s \nabla^\alpha \xi_s + \xi^s (\nabla_k K_{is} - \nabla_s K_{ik}).$$

Nach (3) ergibt sich schließlich

$$L_i^k(\nabla_\alpha \xi_\beta + \nabla_\beta \xi_\alpha) = -\tfrac{1}{2}[\nabla_i \Box \xi^k + \nabla^k \Box \xi_i + \xi^s(\nabla_i K_s^k + \nabla^k K_{is} - 2\nabla_s K_i^k)]$$
$$- K_i^r \nabla_r \xi^k + \tfrac{1}{2}(K_r^k \nabla_i \xi^r - K_i^r \nabla^k \xi_r) + \delta_i^k K_{\alpha\beta} \nabla^\alpha \xi^\beta + (K_i^k - \tfrac{1}{2}\delta_i^k K)\nabla_\alpha \xi^\alpha. \quad (10)$$

Erfüllt der Untergrund die Beziehung

$$K_i^k - \tfrac{1}{2}\delta_i^k K = \alpha \delta_i^k, \text{ d. h. } K = -4\alpha, \; K_i^k = -\alpha \delta_i^k \; (\alpha = \text{const}), \quad (11)$$

so haben wir anstatt (10) die einfache Formel

$$L_i^k(p_{\alpha\beta}) = \nabla_i q_s^k + \nabla^k q_i, \quad q_i = -\tfrac{1}{2}(\Box \xi_i - \alpha \xi_i). \quad (12)$$

§ 5. Die in den Formeln (8), (12) vorkommenden Größen ξ, ξ^i seien so gewählt, daß sie stetig sind, stetige Ableitungen bis auf die vierte Ordnung haben und außerhalb eines Weltgebiets τ_4 verschwinden. Es verschwinden dann auch die Ausdrücke q, q_i außerhalb τ_4. Sieht man zunächst von Singularitätslinien ab und nimmt man an, daß die Potentiale φ_i, ψ_{ik} die Bedingungen von Stetigkeit und Differenzierbarkeit erfüllen, so ergeben sich aus (7), (7′) und aus den Gleichungen

$$\nabla_i \omega^i = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial(\sqrt{g}\omega^i)}{\partial x^i}, \quad \int_{\tau_4} \frac{\partial(\sqrt{g}\omega^i)}{\partial x^i} d\tau_4 = 0$$

die Zusammenhänge

$$\int_{\tau_4} \sqrt{g}\, p^\alpha e_\alpha \, d\tau_4 - \int_{\tau_4} \sqrt{g}\, \varphi^\alpha \nabla_\alpha q \, d\tau_4 = 0,$$
$$\int_{\tau_4} \sqrt{g}\, p_\beta^\alpha m_\alpha^\beta \, d\tau_4 - 2\int_{\tau_4} \sqrt{g}\, \psi^{\alpha\beta} \nabla_\alpha q_\beta \, d\tau_4 = 0,$$

vorausgesetzt, daß

$$L_i(\varphi_\alpha) = e_i, \quad L_i^k(\psi_{\alpha\beta}) = m_i^k$$

ist. Durch partielle Integration erhält man

$$\int_{\tau_4} \sqrt{g}\, \varphi^\alpha \nabla_\alpha q \, d\tau_4 = -\int_{\tau_4} \sqrt{g} q \, \nabla_\alpha \varphi^\alpha \, d\tau_4,$$
$$\int_{\tau_4} \sqrt{g}\, \psi^{\alpha\beta} \nabla_\alpha q_\beta \, d\tau_4 = -\int_{\tau_4} \sqrt{g}\, q^\alpha \nabla_\beta \psi_\alpha^\beta \, d\tau_4.$$

Sind die Poteniale nach (4) normiert, so bestehen die Gleichungen

$$\int_{\tau_4} \sqrt{g}\, p^\alpha e_\alpha \, d\tau_4 = 0, \quad \int_{\tau_4} \sqrt{g}\, p_\beta^\alpha m_\alpha^\beta \, d\tau_4 = 0. \quad (13)$$

Ist das Weltgebiet τ_4 von einer Singularitätslinie durchzogen, auf welcher die Potentiale Pole erster Ordnung haben (d. h. in der Umgebung der Singularitätslinie wie das Newtonsche Potential eines Punktes unendlich werden), und nimmt man an, daß es außerhalb der Singularitätslinie

$$L_i(\varphi_\alpha) = 0, \qquad L_i^k(\psi_{\alpha\beta}) = 0$$

ist, so gilt anstatt (13)

$$\int_s p^\alpha e_\alpha \, ds = 0, \qquad \int_s p_\beta^\alpha \, m_\alpha^\beta \, ds = 0. \tag{14}$$

Die Bogenlänge s der Singularitätslinie ist dabei von einem Anfangspunkt in bestimmter Richtung (etwa Vergangenheit—Zukunft) zu zählen. Es ist leicht nachzuprüfen, daß die Umgestaltungen der Integrale, die die Formel (13) als Endformel ergeben, im Falle unserer Singularitätslösungen richtig bleiben. Die Integrale auf der linken Seite von (14) können als Definitionen der Integrale auf der linken Seite von (13) angesehen werden, nämlich für den Fall einfacher Pole. Man kann, von (13) ausgehend, zu (14) gelangen, indem man das Gebiet, wo $L_i(\varphi_\alpha)$ und $L_{ik}(\psi_{\alpha\beta})$ von Null verschieden werden, in eine enge Röhre einschließt und sie dann auf die Singularitätslinie zusammenschrumpfen läßt.

§ 6. Die Normierungsgleichungen für die Potentiale erzwingen also im vorliegenden Falle die Gleichungen (14), d. h.

$$\boxed{\int_s \frac{\partial \xi}{\partial x^\alpha} e^\alpha \, ds = 0, \qquad \int_s \left(\frac{\partial \xi_\alpha}{\partial x^\beta} - \left\{ \begin{matrix} \alpha\beta \\ \varepsilon \end{matrix} \right\} \xi^\varepsilon \right) m^{\alpha\beta} \, ds = 0} \tag{15}$$

Diese Beziehungen stellen eigenartige Variationsgleichungen dar. In den Punkten der Singularitätslinie können ξ, ξ^i ganz beliebige stetig zusammenhängende Werte annehmen. In jedem Punkte der Singularitätslinie wollen wir (e^α) und $(m^{\alpha\beta})$ nach dem normierten Tangentialvektor (Geschwindigkeitsvektor), (u^i), spalten. Es ist

$$u^i = \frac{dx^i}{ds}, \qquad e^i = E u^i + {}^*e^i, \qquad {}^*e^i u_i = 0;$$

$$m^{ik} = M u^i u^k + M^i u^k + M^k u^i + {}^*m^{ik}, \qquad {}^*m^{ik} u_k = 0, \qquad M^i u_i = 0.$$

Die Größen ξ, ξ^i verschwinden an den Enden des Integrationsweges. Es ist daher

$$\int_s \frac{\partial \xi}{\partial x^\alpha} u^\alpha \, ds = \int_s \frac{\partial \xi^\alpha}{\partial x^\beta} u^\beta \, ds = 0.$$

Die erste der Gleichungen (15) kann man demnach wie folgt schreiben:

$$-\int_s \xi \frac{dE}{ds}\,ds + \int_s {}^*e^\alpha \frac{\partial \xi}{\partial x^\alpha}\,ds = 0. \tag{16}$$

Es ergibt sich daraus das Verschwinden von $({}^*e^i)$. Spaltet man nämlich $\nabla^i \xi$ nach (u^i), so ist nur die zu (u^i) normale Komponente für ${}^*e^\alpha \frac{\partial \xi}{\partial x^\alpha}$ maßgebend, diese kann aber unabhängig von ξ den Integrationsweg entlang variiert werden. Es verschwindet demnach auch das erste Integral in (16). Dies ist aber nur dann mit der Variierbarkeit von ξ verträglich, wenn die Bedingung

$$\boxed{\frac{dE}{ds} = 0, \quad E = \text{const}} \tag{17}$$

erfüllt ist.

Durch eine analoge Überlegung gewinnen wir aus der zweiten Gleichung (15) die Beziehungen

$$(M^i) = 0, \quad ({}^*m^{ik}) = 0, \quad \int_s \xi_i \left[\frac{d}{ds}(M u^i) + \left\{\begin{matrix}\alpha\beta \\ \varepsilon\end{matrix}\right\} M u^\alpha u^\beta\right] ds = 0.$$

Es ist demnach

$$\boxed{\frac{d(M u^i)}{ds} + \left\{\begin{matrix}\alpha\beta \\ i\end{matrix}\right\} M u^\alpha u^\beta = 0}, \tag{18}$$

also auch

$$\boxed{\frac{dM}{ds} = 0, \quad M = \text{const}}. \tag{19}$$

Über den Untergrund, auf welchen sich unsere Gleichungen nullter Ordnung $L_i(\varphi_\alpha) = 0$ beziehen, haben wir keine besonderen Voraussetzungen gemacht. Die *Konstanz der Ladung*, die in (17) ihren Ausdruck findet, ist daher für jeden Untergrund eine Folge der elektromagnetischen Gleichungen. Die mechanischen Gleichungen aber und die Konstanz der Masse für den ungeladenen Massenpunkt, die in den Formeln (18), (19) enthalten sind, werden bei uns unter der Voraussetzung hergeleitet, daß der Untergrund die Gleichung (11) erfüllt. Einen Untergrund solcher Art liefert z. B. ein singularitätenfreies Gebiet im massenleeren Felde beliebiger elektromagnetisch unwirksamer Körper (wobei auch $\alpha = 0$, d. h. $K_{ik} = 0$ sein kann), oder der homogene kosmologische Untergrund.

Den linearen Ausdrücken $L_i(\varphi_\alpha)$, $L_i^k(\varphi_{\alpha\beta})$ kann man const φ_i bzw. const ψ_i^k hinzufügen, ohne Änderungen in den Resultaten zu bewirken.

Die Frage, ob sich eine Singularitätslinie in einen allgemeineren Untergrund mechanisch einzufügen vermag (z. B. in die Umgebung eines geladenen Punktes), ob man dabei nicht auf überzählige oder sogar unvereinbare Gleichungen geführt wird, wird in dieser Arbeit nicht berührt.

Zusammenfassung. Es wird eine Methode entwickelt, die eine mathematisch scharfe Fassung des Problems der Einpassung eines punktförmigen Materieteilchens in den äußeren Feldverlauf ermöglicht. Für die einfachsten Fälle werden die Beharrungsgesetze (in erweitertem Sinne) der Konstanz von Ladung, Masse und Geschwindigkeit hergeleitet, die zwei letzteren Gesetze jedoch nur für den Fall eines ungeladenen Teilchens in einem äußeren Felde, das keinen elektromagnetischen Bestandteil hat. Es zeigt sich dabei, daß in den behandelten Fällen die Feldgleichungen zu keinen überzähligen mechanischen Gleichungen führen.

Warschau, 6. Dezember 1930.

Diffusion als Pulsationsprozeß.

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930.)

Von verschiedenen Standpunkten aus ist der Diffusionsvorgang bei Gasen untersucht und als ein *Pulsationsprozeß* mit konstantgehaltenen anfänglichen *wahren* Volumina beider Gase aufgefaßt worden. Die Universalentropie bei Diffusion der „Clapeyronschen Systeme" bleibt bei konstantem Gesamtvolumen *unverändert*, nimmt dagegen bei *wirklichen* Gasen gemäß der Entropiegleichung

$$dS = dS' + dS'' + dS^k + dS^z$$

zu, wobei das *„Kohärenzglied"*

$$S^k = -A\left\{\mathfrak{G}_1 R_1 \lg \frac{V}{V_1} + \mathfrak{G}_2 R_2 \lg \frac{V}{V_2}\right|$$

sich vom Gibbsschen Entropiezuwachs nur dem Vorzeichen nach unterscheidet und das *Zusammenwirkungsglied* S^z nur bei Annäherung an den Idealzustand gegen Null konvergiert.

Problemstellung und grundlegende Voraussetzungen. Die unnatürliche Korrespondenz zwischen Entropie (extensive Größe) und Druck (intensive Größe) ist zum erstenmal von J. W. Gibbs in seiner Untersuchung über „ideale Gase" bei Gelegenheit der Daltonschen Regel festgestellt worden*. Die demzufolge von M. Planck als Gibbsscher *Satz* gegebene Formulierung**:

> „Die Entropie einer Gasmischung ist gleich der Summe der Entropien der Einzelgase, wenn ein jedes bei der nämlichen Temperatur das ganze Volumen der Mischung allein einnimmt"

ist aber meines Erachtens mit der formell-phänomenologischen wie mit der statistischen Thermodynamik nur von einem Standpunkt aus in Einklang gebracht. Deshalb wollen wir den Satz, und zwar seine Folgerungen betreffs Diffusion von verschiedenen Seiten eingehender analysieren.

---

* J. W. Gibbs hat bei Besprechung der Daltonschen Regel folgendes bemerkt: *„Equation*

$$\eta = \Sigma_1\left(m_1 H_1 + m_1 c_1 \lg t + m_1 a_1 \lg \frac{V}{m_1}\right) \qquad \text{(a)}$$

expresses a similar principle in regard to the entropy of the gas-mixture" (Kursiv vom Verf.) [Transact. of the Connecticut Acad. **3**, 217, Oct. 1875, May 1876]. Es scheint aber, daß nicht die Gleichung (a) selbst, sondern eben die latente Voraussetzung über Kongruenz bzw. Vernachlässigung der Kohärenz diese Bemerkung aufrecht erhält (a. a. O.).

** M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, S. 215, 8. Auflage. Berlin-Leipzig, W. de Gruyter, 1927.

Dazu führen wir folgende Grundaufstellungen als Hilfsannahmen ein:

I. „*Der thermodynamische Zustand vollständig isolierter Körper ist vom Ort unabhängig*, d. h. er ändert sich nicht bei (gravitations-) freier (arbeitsloser) Übertragung (*Translationssatz*).

II. Die physikalischen Körper sind *inkongruent*, d. h. zwei Körper können nicht gleichzeitig ein und denselben Raum erfüllen" („Inkongruenzsatz").

Beide Annahmen sind wenigstens in einigen Fällen voneinander nicht unabhängig, und z. B. ist bei der Mischung von Körper eine aus der anderen leicht ableitbar.

§ 1. Die formal-axiomatische Thermodynamik ergibt für die Entropie S eines Clapeyronschen Systems (CS), unabhängig davon, ob es „rein" ist oder eine „Mischung" darstellt, ganz allgemein

$$S = S(T, V) = S(T, p) \text{ usw.},$$

wobei T, V, P die üblichen Zustandsparameter bedeuten.

Da die inneren Beschaffenheiten, welche sich auf Molekularerscheinungen zurückführen lassen, im einzelnen, und zwar bei CS nicht in Betracht kommen, so können wir wenigstens für diese Systeme in dem Falle, wo

$$T = \text{const}, \quad V = \text{const}$$

oder

$$T = \text{const}, \quad p = \text{const usw.}$$

ist, keinen thermodynamischen Prozeß konstatieren.

Von diesem formalen Standpunkt aus kann auch keine Änderung der *Universalentropie* bei der Diffusion der CS stattfinden, d. h. man muß

$$S_2 - S_1 = 0 \tag{1}$$

annehmen, weil sonst die Entropie die Eigenschaft der Zustandsgröße verlieren müßte.

Es kann also formell keine Rede von der Nichtumkehrbarkeit der Diffusion bei CS sein. Für Mikrovolumina stimmt dieser Schluß mit den Folgerungen aus der statistischen Betrachtungsweise, die zuerst von Smoluchowski* u. a. durchgeführt wurde, vollständig überein.

§ 2. Bei der üblichen Behandlungsweise, welche zuerst von Gibbs** durchgeführt und danach von Planck*** u. a. wiederholt wurde, ist die *thermodynamische Ausdehnung* mit der *geometrischen Translation* der Körper-

* M. von Smoluchowski, Phys. ZS. **17**, 557, 585, 1916.
** J. W. Gibbs, l. c. S. 227 u. a.
*** M. Planck, l. c. S. 217 u. a.

teilchen unter *gleichzeitiger* Vernachlässigung der beiden Grundannahmen (I und II) identifiziert. Dies kann man folgendermaßen beweisen*.

Beweis 1. Zwei Gase sind mit Hilfe von unendlich dünnen isolierenden Hüllen in unendlich viele Zellen geteilt (Fig. 1a) und danach sämtliche Zellen gleichmäßig in demselben Raume geometrisch verteilt (Fig. 1b). Nachdem die Umhüllungen entfernt sind, können wir auf Grund des Translationssatzes (I) auch für verschiedene Gase keine Entropieänderung feststellen, falls letztere nicht von der Natur der Gase abhängt und zwischen den Gasen keine chemisch-physikalische Zusammenwirkung auftritt.

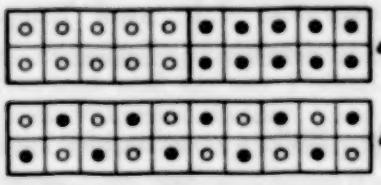


Fig. 1.

Dann sind aber in der Gibbsschen Formel für Entropievermehrung

$$S_2 - S_1 = A\left\{\mathfrak{G}_1 R_1 \lg\frac{V}{V_1} + \mathfrak{G}_2 R_2 \lg\frac{V}{V_2}\right\}, \qquad (1')$$

die Endvolumina V den Anfangsvolumina für beide Gase gleich zu setzen, d. h.

$$V = V_1 \quad \text{und} \quad V = V_2,$$

was nämlich die Inkongruenz beider Gase ausdrückt. So ergibt sich, daß bei der üblichen Betrachtungsweise die beiden Grundannahmen gleichzeitig unerfüllt bleiben.

Beweis 2. Man dehnt beide Gase gesondert so lange adiabatisch (umkehrbar) aus, daß ihre Teilchen vollkommen frei voneinander werden.

---

* J. W. Gibbs (l. c.) selbst war erstaunt, daß die Entropieänderung unabhängig von der Natur der Gase ausfällt, während sie für *identische* Gase gleich Null werden muß. Bei der Erklärung der *letzteren* Tatsache hat er den statistischen Charakter des thermodynamischen Gleichgewichts erfaßt und mit dem grundsätzlichen Tatbestand verknüpft, daß der Thermodynamik eben die unvollkommen bestimmten (incompletely defined) Zustände zugehören. Die *erstere* hat er nur tatsächlich anerkannt, nicht aber erklärt. [Vgl. z. B. „... *the fact is not less significant that the increase of entropy ... is independent of the nature of the gases*" (l. c. S. 228) und „We might also imagine the case of two gases which should be *absolutely identifical in all the properties* (sensible and molecular) ... but wich should differ in respect to the attractions betwen their atoms ... In the mixture of such gases by diffusion an increase of entropy would take place althought ... In such respect, entropy stands strongly contrasted with energy" usw. (l. c. S. 228 und 229. Kursiv vom Verf.).]

Planck erblickt in diesen Verhältnissen einen Hinweis auf sprungartige Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften der Körper und folgert, „daß der chemische Unterschied zwischen Substanzen nicht durch eine stetig veränderliche Größe dargestellt werden kann" (l. c. S. 217 u. 218).

Wie wertvoll diese Schlüsse auch sind, so lösen sie die Entropieprobleme beim Diffusionsvorgang meines Erachtens doch nicht in erschöpfender Weise.

Nachdem eine gleichmäßige Verteilung beider Stoffe durch eventuelle Vertauschung, z. B. von verschiedenen Molekülarten, erreicht wird, komprimiert man das Gemisch wieder adiabatisch (umkehrbar).

Sofern die Entropieänderung nicht von der physikalisch-chemischen Zusammenwirkung der beiden Molekülarten abhängt, könnte man diese Kompression bis zum Anfangsvolumen bzw. Temperatur usw. *isentropisch* verfolgen.

§ 3. Solch eine adiabatisch-isentropische Kompression erscheint bei *wirklichen* Gasen überhaupt unmöglich. Die entsprechende Entropieänderung darf man aber nur ausschließlich als Folge der physikalisch-chemischen Natur der Gase und ihrer Abweichung von dem idealen Gaszustand betrachten. Denn es ist klar, daß nur zwei extreme Möglichkeiten vorliegen: entweder ist die Diffusion vom Standpunkt der Entropieänderung von der Natur der Gase unabhängig — und dann muß die Entropieänderung bei Diffusion aller Gasarten überall gleich Null werden — oder dieser Prozeß muß vielmehr von der wirklichen Zusammenwirkung zwischen beiden Gasarten und ihren Beschaffenheiten abhängig sein — und dann erscheint die Entropieänderung im Gegensatz zur traditionellen Vorstellung als eine mit der Natur der Gase *stetig* veränderliche Größe.

Man kann z. B. die entsprechende Zusammenwirkungsenergie* als allgemeinste Form der Störungsenergie betrachten, deren besonderen Fall die übliche innere Reibungsenergie („Reibungswärme") darstellt.

§ 4. Somit ist der Mechanismus der Diffusion in solcher Weise vorstellbar, daß die Elementarteilchen beider Gase die *äußere* Arbeit

$$\Delta W_i = p dV_i \tag{2}$$

gegenseitig aufeinander übertragen, weil die Ausdehnung des Elementarvolumens der ersten Gasart stets mit der Kompression des benachbarten Volumenelementes der zweiten Gasart zustande kommt**. In der Tat, falls irgendeine Molekel der Gasart (○) in die Gasart (●) diffundiert, so muß eine solche *Verdichtung* der Gasart (●) auftreten, welche mit der gleichzeitigen *Ausdehnung* der Gase (○) verbunden ist und umgekehrt (Fig. 2). Die komprimierten (●)-Moleküle füllen im nächstfolgenden Zeitelement die Verdünnungsstelle bei den (○)-Molekülen aus und so wiederholt sich der beschriebene „*Pulsationsprozeß*" bis zur vollständigen

---

* Das heißt die „Affinitätsänderung" bei Diffusion, welche wir im folgenden als „Duffusionsavidität" bezeichnen.

** Die Konzeption gilt auch für identische Gase, nur müssen in diesem Falle solche „Schwankungs"- bzw. „Pulsationsarbeiten" als *innere* betrachtet werden.

Beendigung der Diffusion. Gleichzeitig zerstreut sich die Pulsation und geht allmählich in die wirklichen inneren Schwankungserscheinungen bei physikalisch-homogener Gasmasse über. Dieser gegenseitige, allmählich fortschreitende Arbeitsaustausch zwischen den Elementarvolumina beider Gase, wobei sämtliche Parametergrößen in jedem Punkte des Systems nur periodische Schwankungen („*Pulsationen*") um die bestimmten konstanten Mittelwerte erleiden, stellt das Wesen der Diffusion dar und kann als „Elementarpulsation" bezeichnet werden.

Von diesem Gesichtspunkt aus ist der Daltonsche *partielle* Druck nicht weniger fiktiv als der van' t Hoffsche *osmotische*.

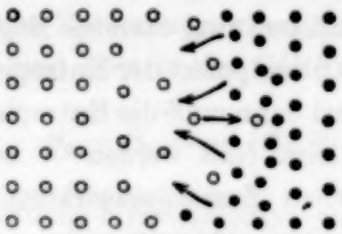


Fig. 2.

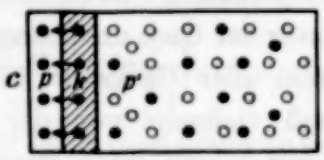


Fig. 3.

§ 5. Obwohl diese Behauptung mit den bekannten theoretisch erfolgreichen Versuchen, mittels *halbdurchlässiger* Membranen die „umkehrbare" Vermischung und Entmischung der Gase und Flüssigkeiten zu verwirklichen*, in keinem *grundsätzlichen* Zusammenhang steht, so ist es doch nicht ohne Interesse, eine Art der spontanen umkehrbaren Entmischung bezüglich ihrer Dauer zu untersuchen.

Denken wir uns, daß die innere Membran eines Zylinders C (Fig. 3) durch den beweglichen reibungsfreien Kolben K gebildet ist. Dieser soll nur eine Gasart, z. B. (●) *ausschließlich* von *rechts* nach *links*, durchlassen können. Füllt man nun die rechte Zylinderseite mit dem Gasgemisch, so ruft der spontane Strom der (●)-Molekel nach links und der mit ihm verknüpfte unendlich kleine Druckunterschied $(p - p')$ die allmähliche Verschiebung des Kolbens nach rechts hervor.

Der Vorgang dauert so lange, bis beide Gase vollständig separiert werden und läßt sich molekulartheoretisch mit Hilfe der Gleichung

$$\int_{\tau_1 (N=0)}^{\tau (N=N_0)} \Phi \frac{N_0 - N}{B} w_\varrho \, d\tau = N \qquad (3)$$

* Siehe z. B. M. Planck (l. c.), S. 213; W. Schüle, Technische Thermodynamik, 4. Aufl. **2**, 170 u. a., Berlin, Julius Springer, 1923.

ausdrücken, wo N die Zahl der schon nach links durchgeflossenen (●)-Moleküle, N_0 die der sämtlichen (●)-Moleküle, $\overline{w}_\varrho$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit und φ die Durchlässigkeit des Kolbens für (●)-Molekülart bedeuten; B hängt von den Zylinderabmessungen ab.

Bei diesem Entmischungsprozeß ist am Anfang für $N = 0$ bzw. $N = 1$

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{N=0} = \Phi \frac{N_0}{B} \overline{w}_\varrho \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{N=1} = \Phi \frac{N_0 - 1}{B} \overline{w}_\varrho, \tag{4}$$

dagegen am Ende für $N = N_0 - 1$ bzw. $N = N_0$

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{N=N_0-1} = \frac{\Phi \overline{w}_\varrho}{B} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{N=N_0} = 0, \tag{5}$$

und folglich findet der Durchgang der *ersten* Molekel in dem Zeitintervall

$$\Delta\tau_1 = \frac{2}{\Phi \frac{N_0}{B} \overline{w}_\varrho + \Phi \frac{N_0 - 1}{B} \overline{w}_\varrho} = \frac{2B_1}{\Phi(2N_0 - 1)\overline{w}_\varrho} \tag{6}$$

statt, während die letzte in der Zeit

$$\Delta\tau_2 = \frac{2B_2}{\Phi \overline{w}_\varrho} \tag{7}$$

durch den Kolben schlüpft.

Somit findet der Entmischungsprozeß im *endlichen* von der Durchlässigkeit des Kolbens und der mittleren Molekulargeschwindigkeit $\overline{w}_\varrho$ abhängigen Zeitintervall statt.

§ 6. Der Umstand, daß *vor* der Diffusion die Gase *unvermischt* und nach deren Beendigung *vermischt* erscheinen, spielt beim Umkehrbarkeitsproblem der Diffusion keine Rolle.

Dies kann man mit Hilfe des folgenden Gedankenexperiments beweisen.

Beweis. Wir scheiden die Moleküle ein und desselben Gases irgendwie voneinander, z. B. mit Hilfe der Färbung in *blaue* und *gelbe*, jedoch in solcher Weise, daß das gewählte Merkmal keine Änderung in der Natur der Gase hervorruft*. Solche individuelle Trennung der Gasmoleküle ändert in

* Daß diese Färbung, und zwar unter der vorgeschriebenen Bedingung, in Wirklichkeit unausführbar ist, spielt hier eine ähnliche Rolle, wie die Unrealisierbarkeit der Geraden in der Geometrie. Denn auch hier kann man die nötige Trennung auf Grund der wirklich existierenden *individuellen* Verschiedenheit der Moleküle im *Idealfall* auch ohne spezielle künstliche Merkmale als realisierbar betrachten.

dem thermodynamischen Zustand des CS nichts und somit stellt auch die „Diffusion" solcher Molekel nur eine gewöhnliche Translation der individuell verschiedenen Gasmolekel dar, welche mit keiner Änderung der thermodynamischen Entropie verbunden ist.

Die notwendige Bedingung für die Vollständigkeit des Beweises besteht in der Annahme, daß bei der eventuellen Scheidung die gewählten Merkmale keine physikalisch-chemische Zusammenwirkung zwischen den Molekülen („Diffusionsavidität") hervorrufen.

§ 7. Für *wirklich* verschiedene reelle Gase ist diese Bedingung nicht erfüllbar.

Schon Thomson und Joule (1863) haben bei ihren Versuchen über den Ausfluß der Gase bemerkt, was danach D. Berthelot und P. Chappuis (1907) bei den Bestimmungen der Ausdehnungs- bzw. Spannungskoeffizienten bestätigten, daß nämlich die sogenannten „indifferenten" Gase in Wirklichkeit beträchtliche Zusammenwirkungen aufweisen. Diffundieren nun zwei wirklich verschiedene Gase, so verläuft der Vorgang mit endlicher von Null verschiedener „Avidität" und die Umkehrung des Prozesses ist nur unter einem endlichen Druckunterschied $p - p'$ möglich. Die dabei verlorene Arbeit

$$\Delta Q^{\varphi''} = A\,(p - p')\,dV \tag{8}$$

stellt das energetische Maß der Irreversibilität bei diesem *reellen* Diffusionsvorgang dar. Vom Standpunkt der thermodynamischen Irreversibilitätstheorie kann man die Aviditätsarbeit als eine Form der inneren Störungsenergie betrachten. Somit erhalten wir aus (2) und (8) für *mechanische* Irreversibilitätsgrade $\mathcal{E}_1''$ und $\mathcal{E}_2''$ der diffundierenden Gase*

$$\mathcal{E}_1'' = \mathcal{E}_2'' = \frac{\Delta Q^{\varphi''}}{\Sigma A p dV_i} = \frac{\Delta Q^{\varphi''}}{A p dV} = \frac{p - p'}{p}, \tag{9}$$

weil

$$\Sigma dV_i = dV$$

ist.

Der „Molekulartransport" ist notwendigerweise mit dem „Wärmetransport" verbunden. Somit muß in diesem Falle die *thermische* Störungsenergie bzw. der *thermische* Irreversibilitätsgrad nur annähernd gleich Null sein, d. h.

$$\Delta Q^{\varphi'} \cong 0 \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{E}_1' = \mathcal{E}_2' \cong 0. \tag{10}$$

* ZS. f. Phys. **64**, 856, 1930.

Der Irreversibilitätskoeffizient* ϵ ist für das System beider Gase im ganzen (adiabatisches System mit Störungsenergie) unendlich groß, nämlich

$$\epsilon = \frac{\Delta Q^{\varrho}}{\Delta Q} \cong \frac{\Delta Q^{\varrho''}}{\Delta Q} = \infty, \tag{10'}$$

hingegen trifft dies für jedes der beiden Gase getrennt nicht mehr zu, weil der Pulsationsprozeß, an welchem sie beteiligt sind, sich in jedem Augenblick weder vollständig isochorisch noch adiabatisch abspielt und sich nur durchschnittlich als solcher betrachten läßt.

§ 8. Bezeichnen wir die wahre gegenseitige Diffusionsavidität beider Gase aufeinander als Störungsenergie

$$\Delta Q^{\varrho} = T f(c_h, \tau)\, d\tau, \tag{11}$$

wobei τ die Zeit bedeutet und c_h eine von der physikalisch-chemischen Natur der Gase abhängige Konstante ist, so erhalten wir für Entropieänderung bei Diffusion *reeller* Gase (Fig. 3)

$$S_2 - S_1 = \int_{\tau_1 = 0}^{\tau_2 = \tau} f(c_h, \tau)\, d\tau, \tag{12}$$

worin die Funktion $f(c_h, \tau)$ rasch gegen Null konvergiert.

Aus (12) mit Rücksicht auf (8), (10) und (11) erhält man mit Hilfe der Gasgleichung $pV = \mathfrak{G} R T$ näherungsweise für gleiche Volumina beider Gase (Fig. 3)

$$S_2 - S_1 \cong - A \int_0^{V_0/2} \left| \frac{\mathfrak{G} R_1}{V} - \frac{(\mathfrak{G}_0 - \mathfrak{G}) R'}{V_0 - V} \right| dV, \tag{13}$$

wobei

$$\mathfrak{G} = b \varphi(V) \tag{14}$$

nur vom Volumen V und von der Natur der Gase abhängen muß,

$$\mathfrak{G}_0 = m_1 + m_2 \tag{15}$$

ist und

$$R' = \frac{m_2 R_2 + [m_1 - b \varphi(V)] R_1}{m_2 + m_1 - b \varphi(V)} \tag{16}$$

die mittlere veränderliche Gaskonstante der Mischung auf der rechten Seite des Kolbens bedeutet (Fig. 3). Hiermit kann man die kleinsten

* ZS. f. Phys. (l. c.).

Entropievermehrungen bei Diffusion reeller Gase nur unter der Bedingung

$$\frac{\mathfrak{G} R_1}{V} - \frac{(\mathfrak{G}_0 - \mathfrak{G})}{V_0 - V} \cong 0 \tag{17}$$

erwarten, oder mit (14), (15) und (16), falls

$$\mathfrak{G} = b\varphi(V) = \frac{2 m_1 V}{V_0} \tag{18}$$

gilt.

Die erhaltene Bedingung ergibt auch für die *wirkliche* Druckdifferenz

$$p - p' \cong 0,$$

d. h. die Entropieänderung bei Diffusion erscheint desto kleiner, je kleiner die Zusammenwirkung zwischen beiden Gasen ist bzw. je mehr beide Gase sich dem Idealzustand nähern.

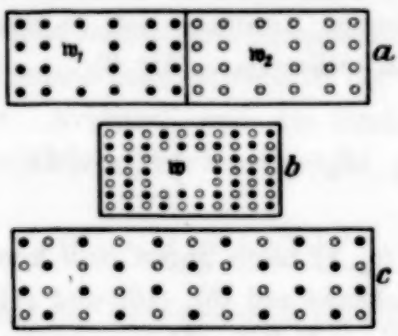


Fig. 4.

§ 9. Endlich setzen wir für die Entropie der Mischung sowie auch für das erste und zweite Gas nach L. Boltzmann entsprechenderweise

$$S = k \lg \mathfrak{w}, \quad S' = k \lg \mathfrak{w}_1 \quad \text{und} \quad S'' = k \lg \mathfrak{w}_2, \tag{19}$$

wobei $\mathfrak{w}, \mathfrak{w}_1, \mathfrak{w}_2$ die Zustandswahrscheinlichkeiten bzw. der Mischung und der Einzelgase bedeuten (Fig. 4a und b) und k die universelle (Boltzmannsche) Konstante ist. Die Gaszustände nach Fig. 4a sind voneinander ganz unabhängig oder vollständig „*inkohärent*". Dementsprechend ist ihre gleichzeitige Existenz durch die Zustandswahrscheinlichkeit

$$\mathfrak{w}_a = \mathfrak{w}_1 \cdot \mathfrak{w}_2 \tag{20}$$

bestimmt. Also folgt nach (20) und (19)

$$S_a = k \lg \mathfrak{w}_1 + k \lg \mathfrak{w}_2 = S' + S'', \tag{21}$$

d. h. *im Falle a (Fig. 4) gilt die einfache Additivität der Entropie.*

Dies trifft aber bei Diffusion (Vermischung) beider Gase (Fig. 4b) nicht mehr zu.

Die Zustände der diffundierenden Gase verlieren allmählich ihre gegenseitige Unabhängigkeit und im Falle *b* (Fig. 4) sind sie vollständig *„kohärent"* *.

Der einfache *Multiplikationssatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung gilt in dem Falle b (Fig. 4) nicht, d. h.*

$$w_b \neq w_1 \cdot w_2,$$

ebenfalls

$$S_b \neq S' + S'',$$

vielmehr ist

$$S_b = S_a + S^k + S^z, \tag{22}$$

wobei S^k bzw. S^z, das *„Kohärenz-"* bzw. *„Zusammenwirkungsglied"* der Entropiegleichung, der Bedingung

$$S^k < 0 \quad \text{und} \quad S^z \geqslant 0 \tag{23}$$

genügen müssen.

§ 10. Auf Grund der früher erhaltenen Verhältnisse kann man das Kohärenzglied bei Diffusion der Gase berechnen.

Öffnen wir den Schieber zwischen beiden Gasen (Fig. 4a), so diffundieren sie allmählich gemäß der Gleichung

$$dS' + dS'' + dS^k = dS^z, \tag{24}$$

oder nach Beendigung der Diffusion integriert

$$A R_1 \mathfrak{G}_1 \lg \frac{V}{V_1} + A R_2 \mathfrak{G}_2 \lg \frac{V}{V_2} + S^k = S^z, \tag{25}$$

worin S^k bzw. S^z das Kohärenz- bzw. Zusammenwirkungsglied bedeuten.

Für Systeme von Clapeyron bzw. für ideale Gase ist das Zusammenwirkungsglied

$$S^z = 0,$$

und aus (25) erhalten wir das Kohärenzglied bei Diffusion zweier reeller Gase

$$S^k = -A \left\{ \mathfrak{G}_1 R_1 \lg \frac{V}{V_1} + \mathfrak{G}_2 R_2 \lg \frac{V}{V_2} \right\}, \tag{26}$$

oder für $V = 1$ Mol und $V_1 = V_2 = V/2$

$$S^k \cong -1{,}986 \lg 2, \tag{26'}$$

* Eine ähnliche Betrachtung hat zuerst M. Laue für zwei Strahlenbündel ausgeführt, die sich durch Interferenz zu zwei anderen zusammensetzen. (Ann. d. Phys. **18**, 523, 1905; **20**, 365, 1906; **23**, 1, 795, 1907; Phys. ZS. **9**, 778, 1908.)

eine Größe, welche nämlich die von Gibbs bei Diffusion idealer Gase gefundene Entropievermehrung vollständig kompensiert. Somit ist nur bei *reellen* Gasen die Diffusion von der Entropievermehrung (auf 1 Mol bezogen)

$$S_2 - S_1 = S^z = \int_1^2 \frac{\Delta Q^e}{T} = 1{,}986\, \mathfrak{E}''_m \lg 2 \qquad (27)$$

begleitet, wobei der *mittlere* mechanische Irreversibilitätsgrad $\mathfrak{E}''_m$ von der Natur der diffundierenden Körper abhängt.

Zusammenfassung. Man kann die Entropieänderung bei der Diffusion von *Clapeyronschen Systemen* entweder einerseits unter Bezugnahme auf den *Translations-* bzw. *Inkohärenz*satz *formal-thermodynamisch* als die für *isochorisch-isothermische Pulsation* (Translationsprozeß) darstellen, oder andererseits, abgesehen von diesem Gesetz, mit Einführung des *Kohärenzgliedes statistisch* bestimmen in beiden Fällen aber gleich Null berechnen. Bei Diffusion *reeller* Gase ist die Entropieänderung von Null verschieden, und zwar durch das *Zusammenwirkungs*glied S^z ausgedrückt.

Leningrad, Technologisches Institut, Oktober 1930.

Zur Theorie der gedämpften Schwingungen.

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

Es wird das Gesetz der Abnahme der Flächengeschwindigkeit für gedämpfte elliptische Schwingungen abgeleitet.

Wenn die Bewegung eines Massenpunktes durch die Gleichungen (f und k sind Konstanten)

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x} &= -fx - k\dot{x}, \\ m\ddot{y} &= -fy - k\dot{y}, \\ m\ddot{z} &= -fz - k\dot{z}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo $f > \frac{k^2}{4m}$ sein soll, definiert ist, so spricht man von gedämpften Schwingungen* dieses Massenpunktes (Masse $= m$). Der Einfachheit halber bezeichnen wir das Verhältnis $\frac{k}{m}$ mit 2δ (δ = Dämpfungskonstante).

Die Lösungen der Gleichungen (1) lauten

$$\left.\begin{aligned} x &= e^{-\delta t}(A_1 \cos nt + A_2 \sin nt), \\ y &= e^{-\delta t}(B_1 \cos nt + B_2 \sin nt), \\ z &= e^{-\delta t}(C_1 \cos nt + C_2 \sin nt), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wo $n = \sqrt{\frac{f}{m} - \delta^2}$ bedeutet. Das Zusammenbestehen dieser Gleichungen ist aber an die Bedingung

$$\begin{vmatrix} A_1 & A_2 & x \\ B_1 & B_2 & y \\ C_1 & C_2 & z \end{vmatrix} = 0$$

gebunden, welche bedeutet, daß sich die Bewegung in einer Ebene durch den Koordinatenursprung abspielt.

Wenn man die erste der Gleichungen (1) mit $-y$, die zweite mit x multipliziert und dann beide addiert, so ergibt sich

$$x\ddot{y} - y\ddot{x} = -2\delta(x\dot{y} - y\dot{x}).$$

Entsprechend erhält man auch

$$\begin{aligned} y\ddot{z} - z\ddot{y} &= -2\delta(y\dot{z} - z\dot{y}), \\ z\ddot{x} - x\ddot{z} &= -2\delta(z\dot{x} - x\dot{z}). \end{aligned}$$

* Die Gleichungen (1) enthalten die ausdrückliche Voraussetzung, daß die hemmende Kraft proportional der Geschwindigkeit sei.

Die Integration der letzten drei Gleichungen im Zeitintervall $t_0 \to t$ liefert

$$\left.\begin{aligned}(x\dot{y} - y\dot{x})_t &= (x\dot{y} - y\dot{x})_0 - 2\delta \int_{t_0}^{t} (x\dot{y} - y\dot{x})\, dt,\\ (y\dot{z} - z\dot{y})_t &= (y\dot{z} - z\dot{y})_0 - 2\delta \int_{0}^{t} (y\dot{z} - z\dot{y})\, dt,\\ (z\dot{x} - x\dot{z})_t &= (z\dot{x} - x\dot{z})_0 - 2\delta \int_{t_0}^{t} (z\dot{x} - x\dot{z})\, dt,\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo die Glieder auf der linken Seite der Gleichungen die zweifache Flächengeschwindigkeit zur Zeit t, und die ersten Glieder auf der rechten Seite die zweifache Flächengeschwindigkeit zur Zeit t_0 bedeuten.

Die letzten Gleichungen zeigen uns das Gesetz der Abnahme der Flächengeschwindigkeit, welches lautet: *Die Flächengeschwindigkeit in einer bestimmten Zeit t ist gleich der Flächengeschwindigkeit in einer früheren Zeit t_0, vermindert um das zweifache Produkt der Dämpfungskonstante mit der Fläche, welche von dem Radiusvektor des Massenpunktes im Zeitintervall $t_0 \to t$ überstrichen wurde.*

Daß die Gleichungen (3) durch die Lösungen (2) wirklich identisch befriedigt werden, d. h. mit den Lösungen (2) in Einklang stehen, ersieht man sofort, wenn man auf Grund der Formeln (2) die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned}x\dot{y} - y\dot{x} &= n\,(A_1 B_2 - A_2 B_1)\, e^{-2\delta t},\\ y\dot{z} - z\dot{y} &= n\,(B_1 C_2 - B_2 C_1)\, e^{-2\delta t},\\ z\dot{x} - x\dot{z} &= n\,(C_1 A_2 - C_2 A_1)\, e^{-2\delta t}\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

bildet und in (3) substituiert.

Auf Grund der Gleichungen (4) kann man auch die Gesamtflächen, welche von der Projektion des Radiusvektors auf die Koordinatenebenen in der Zeit $0 \to \infty$ (von Anfang bis zu Ende der Schwingungen) überstrichen werden, berechnen. Man erhält

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty (x\dot{y} - y\dot{x})\, dt = \frac{n}{4\delta}(A_1 B_2 - A_2 B_1),$$

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty (y\dot{z} - z\dot{y})\, dt = \frac{n}{4\delta}(B_1 C_2 - B_2 C_1),$$

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty (z\dot{x} - x\dot{z})\, dt = \frac{n}{4\delta}(C_1 A_2 - C_2 A_1).$$

Die Voraussetzung aller dieser Ableitungen ist, daß die gedämpfte schwingende Bewegung des Massenpunktes wirklich in einer sogenannten elliptischen Spirale und nicht z. B. auf einer Geraden durch den Koordinatenursprung stattfindet. Wird

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{B_1}{B_2} = \frac{C_1}{C_2},$$

so findet die schwingende Bewegung auf einer Geraden durch den Ursprung statt.

Für $\delta = 0$ ergibt sich aus (3) und (4) das bekannte Flächengesetz von der konstanten Flächengeschwindigkeit.

Zagreb, November 1930.

Bemerkung bei der Korrektur. Der Satz (3) ist auch für jede Bewegung eines Massenpunktes unter dem Einfluß einer Zentralkraft und einer linearen Dämpfung gültig. Jedoch kann er von eventuellem Interesse nur in der Theorie der Schwingungen sein, wo solche Fälle mit der linearen Dämpfung bekanntermaßen betrachtet werden.

Berichtigung zu meiner Arbeit: Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß*.

Von **Werner Ende** in Berlin-Reinickendorf.

(Eingegangen am 29. November 1930.)

Infolge eines Versehens ist in meiner Arbeit „Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß“* bei der rechnerischen Auswertung der Intensitätsverhältnisse des Hg-Tripletts 5461 : 4358 : 4047 Å die Dispersion nicht in richtiger Weise berücksichtigt worden**. Die folgende Tabelle enthält die richtiggestellten Werte.

Wellenlänge:	5461	:	4358	:	4047
Energie der W-Bandlampe	25	:	4	:	2
Dispersion des Spektrographen	0,14	:	0,19	:	0,23
Energie der W-Bandlampe unter Berücksichtigung der Dispersion	178	:	21	:	87
Intensitätsverhältnis des Hg-Tripletts	100	:	92	:	25
			oder		
	4	:	3,7	:	1
Theoretischer Wert	4	:	3	:	1

Wie die Tabelle zeigt, besteht zwischen dem nunmehr korrigierten Intensitätsverhältnis und dem theoretischen Wert eine gewisse Übereinstimmung, allerdings liegt die Abweichung für die Linie 4358 Å außerhalb der Meßgenauigkeit.

Bei den in derselben Arbeit behandelten Messungen der Intensitätsverhältnisse im Neon-Spektrum wurde die Dispersion nicht berücksichtigt, da die untersuchten Linien in einem verhältnismäßig engen Wellenlängengebiet liegen. Herr Hanle (Jena) macht mich darauf aufmerksam, daß auch in diesem Falle die Berücksichtigung der Dispersion besonders für die äußersten Linien eine merkliche Korrektur bedingt. Ich habe nach-

* W. Ende, ZS. f. Phys. **56**, 509, 1929.

** Herr Larche (Halle) war so freundlich, mich auf den Fehler aufmerksam zu machen.

träglich die Dispersion aus dem Spektrogramm bestimmt und teile in folgender Tabelle die korrigierten Werte mit, die keine prinzipiellen Änderungen der Intensitätsverteilung ergeben.

Wellenlänge	Ne	Ne - He	Wellenlänge	Ne	Ne - He
6533	9,3	9,1	5401	5,3	5,0
6383	35,7	37,8	6164	11,9	14,5
6217	8,6	7,5	6030	5,8	5,3
6507	54,3	59,2	5882	10,9	11,5
6334	37,2	33,6	6305	9,4	8,8
6074	29,8	26	6143	53,1	61,5
5852	—	158	6266	32,5	28,3
6599	18,6	20,6	5979	5,1	5,1
6929	24	—	6096	38,8	38,4
6717	16,5	14,2	5945	27,4	22,8
6678	28,3	33,2	6402	100	100
7032	22,8	—			

Die Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen nach der Ansicht von R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans und Kritik dieser Ansicht.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 26. November 1930.)

Alle die von R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans über die Aufbaumöglichkeit der Elemente gezogenen Schlüsse werden völlig umgestoßen durch die neuesten Untersuchungen von E. A. Milne über das Innere der Sterne.

R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans gehen von der Voraussetzung aus, daß die Temperatur im Mittelpunkt eines Sternes keinesfalls $4 \cdot 10^7$ Grad übersteigen könne; die Dichte glauben sie gleich 10 g/cm³ annehmen zu dürfen*. Bei einer Temperatur von $4 \cdot 10^7$ Grad ist der Bruchteil der Heliumkerne, die die Energie eines langsamen α-Teilchens haben, etwa gleich 10^{-540}. Unter solchen Bedingungen ist an eine Umkehrung des α-Zerfalls infolge von Temperaturbewegungen natürlich nicht zu denken**. Dieselben Ansichten hat R. d'E. Atkinson auch in einem späteren Artikel wiederholt***.

Alle diese Ansichten werden jedoch völlig umgestoßen durch die neuesten Untersuchungen von E. A. Milne. Er kommt zu dem Schluß, daß die Temperatur im Innern der Sterne 10^{11} Grad übersteigen kann, während die Dichte daselbst den maximalen Wert zu erreichen imstande sei, der für ionisierte Materie überhaupt möglich ist****. Nach G. I. Pokrowski kann aber diese obere Grenze für die Dichte der Materie gleich $4 \cdot 10^{13 \pm 1}$ g/cm³ angenommen werden†.

Die durchschnittliche Temperaturgeschwindigkeit der Heliumkerne bei 10^{11} Grad ist gleich $2{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec, während die Geschwindigkeit der schnellsten α-Teilchen (nämlich der von Th C' emittierten) nur $2{,}06 \cdot 10^9$ cm/sec beträgt††. Auch die Zahl der Zusammenstöße wird bei einer Dichte von etwa 10^{13} g/cm³ sehr viel größer sein als bei 10 g/cm³.

Außerdem muß ich noch auf folgendes aufmerksam machen.

---

* R. d'E. Atkinson u. F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **54**, 656, 1929.
** Ebenda, S. 657.
*** R. d'E. Atkinson, ebenda **64**, 518, 1930.
**** E. A. Milne, Nature **126**, 238, 1930.
† G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **49**, 588, 1928.
†† Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 18, Berlin 1923.

Will man eine Flüssigkeit beim Siedepunkt verdampfen lassen, so muß man ihr die sogenannte „latente Verdampfungswärme" zuführen. Je größer der Druck ist, desto höher ist die Siedetemperatur, desto *kleiner* ist aber auch die latente Verdampfungswärme. Ist schließlich bei sehr großem äußeren Druck die Siedetemperatur bis zur „kritischen" Temperatur gestiegen, so verschwindet die latente Verdampfungswärme überhaupt, und gleichzeitig verschwindet auch jeder Unterschied zwischen der flüssigen und der dampfförmigen „Phase". So z. B. kann Wasser unter einem Druck von 218 Atm. bei jeder Temperatur mit gleichem Recht als Flüssigkeit wie auch als Dampf bezeichnet werden, weil unter einem solchen Druck bei keiner Temperatur ein „Meniskus" entstehen kann. Unter einem Druck von 218 Atm. ist die latente Verdampfungswärme des Wassers gleich Null.

Analog liegen die Verhältnisse auch bei der Ionisation von Gasen. So z. B. bin ich zu dem Schluß gekommen, daß unter einem Druck von $3{,}5 \cdot 10^{12}$ Dyn/cm^2 das Ionisationspotential des Wasserstoffs gleich Null werden muß*. „Ein solches „mechanisch" ionisiertes Gas kann mit gleichem Rechte als ionisiert wie als unionisiert angesehen werden"**. Zu einem ähnlichen „Paradoxon" ist auch S. Chandrasekhar gekommen: „Thus the paradoxical statement results that the electrons, though all of them bound, are free"***.

Es liegt der Gedanke sehr nahe, daß unter dem ungeheuren Druck, der einer Dichte von 10^{13} g/cm^3 entsprechen würde, nicht nur alle Atome „mechanisch" ionisiert, *sondern sogar alle Atomkerne „mechanisch" dissoziiert sind.* Dann ist aber bei den Atomkernen jeder Unterschied zwischen dissoziiertem und undissoziiertem Zustande verschwunden. Deshalb wäre es ebenso sinnlos, von einem Aufbau oder Zerfall der Atomkerne im Innern der Sterne zu sprechen, wie etwa von einem Sieden des Wassers unter einem Druck von 218 Atm.

---

* W. Anderson, Phys. ZS. **30**, 363, 1929.
** Ebenda, S 362.
*** S. Chandrasekhar, Phil. Mag. (7) **9**, 299, 1930.

Erwiderung auf die Bemerkung von M. A. Bredig* zu meiner Arbeit: „Ausdehnung und Intensität von Debye-Linien und -Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen".

Von **W. Busse** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

Die von M. A. Bredig kritisierte Beschränkung in den Betrachtungen über Strahlenausbeute einer Röntgenlichtquelle bei Debye-Aufnahmen in meiner obengenannten ersten Veröffentlichung auf den Fall, daß die Anodenebene unter dem Visierwinkel zur Filmäquatorebene gestellt ist, ist in einer inzwischen veröffentlichten Erweiterung** zum Fortfall gekommen, indem darin die zueinander senkrechte Lage der genannten Ebenen zugrunde gelegt ist. Auch hier ergibt sich für die Mehrzahl der Fälle eine bessere Ökonomie der rechteckigen Brennfleckform gegenüber einer kreisförmigen.

Eindhoven, den 2. Dezember 1930.

---

* M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **65**, 430, 1930.
** W. Busse, ebenda **66**, 285, 1930.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Berlin.)

Temperatur und Wärmeerzeugung in der positiven Säule der elektrischen Entladung im Argon.

Von **W. Pupp** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1930.)

Die „mittlere" Temperatur eines Säulenabschnittes wird aus der Gasverdrängung bei konstantem Druck bestimmt, indem nacheinander Anoden in verschiedenen Abständen von der Kathode eingeschaltet werden. Der an sich glatte Verlauf der Temperaturkurve in Abhängigkeit von Stromstärke und Gasdruck erfährt stellenweise starke Störungen. Das Auftreten dieser Störungen wird auf den Einfluß der wandernden Schichten zurückgeführt. Er wurde im allgemeinen nach Ansicht des Verfassers bisher erheblich unterschätzt. Trotzdem können die nach obiger Methode bestimmten Temperaturen im großen und ganzen als tatsächlich vorhanden gelten. Aus ihnen wird mit Hilfe einer Wärmeleitungsbetrachtung die im Innern der positiven Säule entwickelte Wärme berechnet und mit der zugeführten Leistung verglichen. In erster Annäherung erhält man so auch die Wärmeentwicklung an der Wand der positiven Säule.

1. Frühere Arbeiten und Zielsetzung vorliegender Arbeit. Die Temperatur in der positiven Säule wurde durch R. Seeliger und H. Strehler* aus der Druckerhöhung in ihrem Mittelwert bestimmt und mit der durch eingeführte Sonden gemessenen verglichen. Die Fehlergrenze betrug 10%. Die Temperaturverteilung über den Querschnitt ist mit Thermoelementen von E. Lübcke** an Quecksilberdampfentladungen im Zusammenhang mit elektrischen Sondenmessungen aufgenommen worden. Allgemeine Gesichtspunkte über die wirkliche Temperaturverteilung lassen sich aber nicht entnehmen, da sicher starke Dampfströmungen vorlagen. Die Temperaturverteilung an der Wand technischer Gleichrichter hat Günther-Schulze*** untersucht. Er weist auf die Schwierigkeiten bei Messungen mit Thermoelementen hin und gibt mancherlei wertvolle Hinweise. Ebenfalls Quecksilberdampfentladungen untersuchte Schottky und v. Issendorff**** und bestimmten die an einer Zylindersonde umgesetzte Wärmeleistung in Abhängigkeit vom aufgenommenen Strom dadurch, daß sie die Sonde durch eine Ersatzheizung auf die gleiche Temperatur brachten. Untersuchungen an Edelgasen, insbesondere an Argon fehlen in der

* R. Seeliger u. H. Strehler, Phys. ZS. **27**, 732—733, 1926 (vorl. Mitt.).
** E. Lübcke, ZS. f. techn. Phys. **10**, 598—603, 1929.
*** A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **21**, 260—283, 1922.
**** W. Schottky u. I. v. Issendorf, ebenda **26**, 85—94, 1924.

Literatur fast ganz. Hier kommen zum Teil auch andere Methoden in Frage. Um die reichlich verwickelten Vorgänge in der positiven Säule weiter aufzuklären, erscheint eine gleichzeitige experimentelle Untersuchung aller denkbaren Energieumsetzungen als wünschenswert (vgl. dazu R. Seeliger*). Da die elektrischen Vorgänge durch Sondenuntersuchungen nach den Methoden von Langmuir und Schottky erfaßt werden können, soll zunächst die Temperatur der neutralen Gasatome und der Gefäßwände gleichzeitig beobachtet werden. Das Einbringen irgendwelcher Sonden ist stets bedenklich, da es einer schwer bestimmbaren Änderung der Randbedingungen, d. h. der Gefäßwände gleichkommt. Anwendbar zur Bestimmung der Temperaturverteilung wären optische Methoden, wie die Linienverbreiterung durch die thermische Bewegung der Leuchtzentren nach dem Vorgang von Gehrcke und Lau** oder eine Dichtebestimmung mit dem Interferometer, die meines Wissens noch nicht vorliegt, aber sicher durchführbar ist. Die Methode der Druckveränderung bei konstantem Volumen (siehe 1) ist nach Untersuchungen des Verfassers zu roh, um eine weitergehende Analyse der Temperaturverhältnisse zuzulassen. Ihre Nachteile liegen in der gleichzeitigen Änderung in den übrigen Entladungsteilen, in verschiedener Absorption von Gasen an den Wänden. Die Unsicherheit der mittleren Temperatur konnte bei 350 bis 400° K zeitweilig 20° betragen. Diese Nachteile werden durch die im folgenden angewandte Methode des Verfassers so weit vermieden, daß die Genauigkeit mehr als um eine Zehnerpotenz verbessert wird. Der Druck wird konstant gehalten und dazu die bei verschiedenen Säulenlängen, Stromstärken und Gasdrucken notwendigen Volumenänderungen gemessen. Die Temperatur der Wand ist durch ein Wasserbad festgelegt und angebbar. Die vorliegende Arbeit soll zunächst die Brauchbarkeit dieser Methode und die Zulässigkeit der bezüglich der positiven Säule gemeinhin gemachten Annahmen prüfen und dann auf Grund von Wärmeleitungsbetrachtungen eine vorläufige Wärmebilanz für die im Innern und die an der Wandung auftretenden Wärmemengen aufstellen.

2. *Voraussetzungen und Methode.* Den Gegenstand der Untersuchung bildet die Entladung im Argon, die bezüglich der Erwärmung seltener untersucht worden ist. Mit bloßem Auge betrachtet ist sie stationär, von den im Drehspiegel beobachtbaren wandernden Schichten soll zunächst

---

* R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen, S. 204 u. 215—217. Leipzig 1927.

** E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. **65**, 564—676, 1921; **67**, 388—394, 1922.

abgesehen werden. Dann ist ein Abschnitt der positiven Säule durch wenige Parameter bestimmt, z. B. Strom, Querschnitt, Druck, Wandtemperatur. Die Wand soll aus elektrisch nicht leitendem Stoff bestehen, etwa Glas. Der Gradient der elektrischen Spannung und die Temperatur bzw. Dichte in jedem Punkte des Querschnitts ergibt sich dann zwangsläufig und eindeutig durch den inneren Vorgang der Entladung. [Sollten sich Unstimmigkeiten zeigen, so muß die Auffassung der Säule als eines stationären Gebildes fallengelassen werden (siehe 5).]

Das Entladungsrohr besteht nach Fig. 1 oben aus einer Glühkathode und mehreren Anoden, so daß verschiedene Säulenlängen eingeschaltet werden können. Der Volumenunterschied betrage ΔV. Geht die Entladung hindurch, so befindet sich eine Gasmenge G in der Strecke, die wegen der Verschiedenheit der Temperatur an den einzelnen Punkten der Entladung durch ein Integral dargestellt werden kann:

$$G = \frac{p}{R} \int^{\Delta V} \frac{dV}{T}.$$

Jetzt definieren wir eine „mittlere" Temperatur T_2 durch die Gleichung

$$G_2 = \frac{p}{R} \frac{\Delta V}{T_2}.$$

Mit dieser Größe T_2 wird bis auf weiteres gerechnet werden, über die Temperaturverteilung wird also nichts ausgesagt. Wird die Entladung in dem Teil ΔV ausgeschaltet, wobei an die Stelle der vorher tätigen Anode eine andere tritt, während die Kathode die gleiche bleibt, so ist in ΔV die Gasmenge

$$G_1 = \frac{p}{R} \frac{\Delta V}{T_1}$$

enthalten, wenn ich an einem anderen Teil der Apparatur durch Verschieben einer Quecksilbersäule um ein Volumen ΔB für die Erhaltung des Druckes Sorge trage.

$$\frac{p \Delta B}{R T_w} = G_1 - G_2 = \frac{p \Delta V}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

T_w ist die Wandtemperatur. Man macht für die Messung zweckmäßig $T_w = T_1$.

Dann ist endlich

$$T_2 = \frac{T_w \cdot \Delta V}{\Delta V - \Delta B}.$$

3. Aufbau und Vermeidung von Meßfehlern. Der Hauptteil der Versuchsanordnung ist in Fig. 1 unten angedeutet. Das Entladungsrohr steht durch

eine Kühlfalle K. F. zum Ausfrieren von Quecksilber- und Fettdämpfen in Verbindung mit den Geräten zur Beobachtung der Druckkonstanz T. M. (Thermoelektrisches Manometer), zur Veränderung des Volumens ΔB (Gasbürette) und in Verbindung mit dem McLeod-Manometer M. L. Argon ist sehr empfindlich für sehr kleine Verunreinigungen mit Fremdgasen, d. h. es zeigt eine solche sofort im Spektrum an. Als Reinheitsmerkmal diente das Verschwinden gewisser grüner Bandenstreifen, der grünen Quecksilberlinie und der blauen Wasserstofflinie. Um das zu erreichen, wurde das rohe Argon durch stundenlange Wechselstromentladung zwischen zerstäubenden Wolframelektroden gereinigt. Jede Gasdurchleitung durch die Kühlfalle wurde so langsam vorgenommen, daß das Ausfrieren während des Durchströmens vollkommen war. Das Entladungsrohr selbst war vorher in allen Teilen sorgfältig entgast worden, die Anoden in einer Gasentladung durch Überlastung bis auf Rotglut gebracht worden. An der positiven Säule und an den als Anoden bezeichneten Elektroden wurde jede Verspiegelung der Wände vermieden, um nicht temperaturveränderliche Gasabsorptionen zu erhalten. Dagegen war eine besondere Reinigungskathode K' in Gestalt einer Wolframwendel vorgesehen, die während der eigentlichen Messung ausgeschaltet und deren Umgebung auf konstanter Temperatur gehalten war. So konnten die letzten Unreinigkeiten des eingefüllten Argons durch Kathodenverdampfung beseitigt werden. Eine Beeinträchtigung der Messungen durch die absorbierende Wolframschicht war nicht zu beobachten. Die Hauptkathode K war mit Barium beschickt und zeichnete sich in der letzten Gestaltung als Hohlkathode dadurch aus, daß sie bei genügend kleinen Stromstärken noch ohne fremde Heizung betriebsfähig blieb und durch die häufigen, mit Hochfrequenzentladung eingeleiteten Zündungen wenig litt. Diese Zündungen wurden während eines Messungspaares vermieden, da durch Hochfrequenzentladungen irgendwelche Gase an den Gefäßwänden frei werden können. Als Messungspaar kann man zwei Volumenbeobachtungen beim Betrieb verschiedener Anoden zusammen-

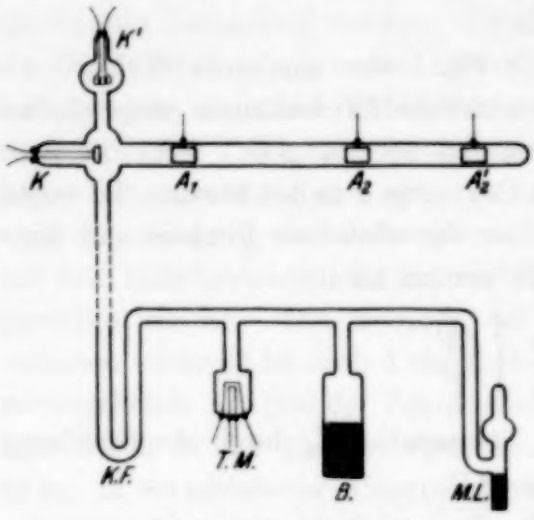


Fig. 1. Versuchsanordnung.

fassen. Jedes Messungspaar liefert eine Temperaturmessung. Eine besondere Zündung läßt sich vermeiden, wenn bei der zweiten Messung eine Anode in Betrieb kommt, die im Entladungswege der ersten liegt. Aus diesem Grunde sind die Anoden als kurze Zylinder ausgebildet, die der Wandung eng anliegen. Die Anoden sind untereinander möglichst gleich, damit sie einander in bezug auf Temperatur und Volumenbeeinflussung möglichst genau ersetzen können. Wegen der ziemlich großen Länge ist das ganze Entladungsrohr kreisförmig zusammengebogen, damit durch ein

Fig. 2. Entladungsrohr mit zwei Anoden.

Wasserbad die Wandtemperatur festgelegt werden kann. Fig. 2 zeigt ein solches Entladungsrohr nach Entfernen des Wasserbades. Die Ausmaße der bei den folgenden Messungen benutzten Röhren sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

Rohr Nr.	Anodenzahl	Lichte Weite cm	Mittlerer Querschnitt cm^2	Differenzvolumen ΔV cm^3	Differenzlänge cm
1	3	1,7	2,25	163 (60)	72,5 (46)
2	2	1,7	2,25	153	68
3	2	1,2	1,10	110	100

Die Zuleitungen zu den Anoden sind durch angeschmolzene Glasrohre bis über die Badoberfläche hinausgeführt. Zur Vermeidung von Isolations-

störungen durch Wasserhäute ist das Wasser mit einer einen Zentimeter starken Paraffinölschicht überdeckt. Ein reichlich bemessenes Rührwerk sorgte für Temperaturausgleich zwischen den einzelnen Teilen der Entladungsröhre und der von Leitungswasser durchströmten Kühlschlange. So konnte mit einer Temperatur von rund 20° C an der ganzen Außenfläche der Glasapparatur gerechnet werden. Die Innenseite des Entladungsrohres nimmt eine durch den Wärmestrom bedingte, höhere Temperatur an. Diese Wärmeleistung kann mit guter Annäherung gleich der dem be-

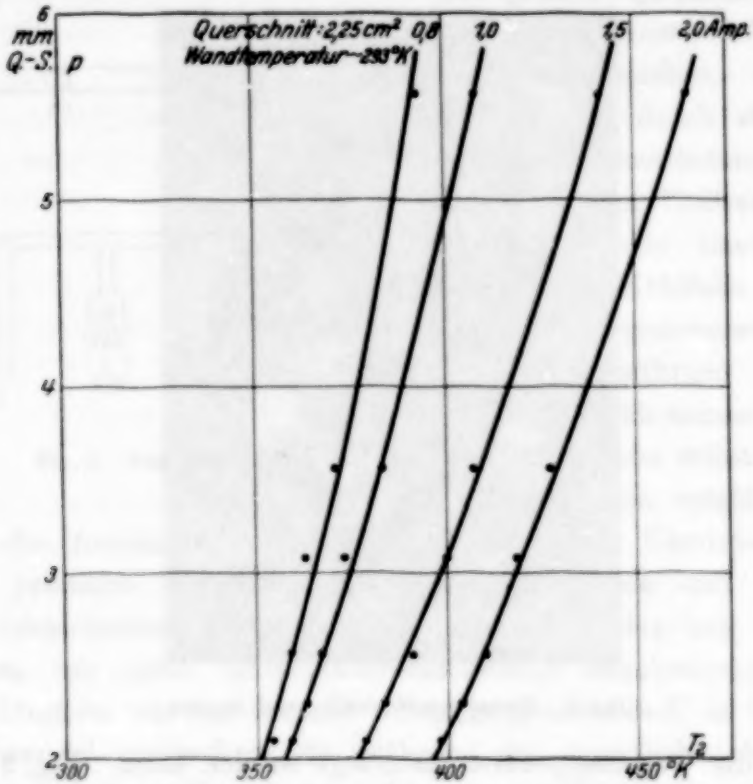


Fig. 3. Mittlere Temperatur der positiven Säule in Argon (oberhalb 2 mm Druck).

treffenden Entladungsteil zugeführten Leistung gesetzt werden. Hier handelt es sich um einige Grade Celsius.

Die Beobachtung der Druckkonstanz erfolgte mit einem im fraglichen Druckbereich von 0,5 bis 5 mm Q.-S. genügend empfindlichen thermoelektrischen Manometer eigener Bauart in Verbindung mit Spannungskompensation und Spiegelgalvanometer. Einem Millimeter Ausschlag entsprach in einem Falle bei 1 mm Q.-S. Argon eine Druckänderung um 0,0001 und bei 5 mm Q.-S. eine solche von 0,0002 des Druckes. Die Einstellgeschwindigkeit des Geräts betrug nur wenige Sekunden, während die Einstellung einer Messung bis zur Ablesung wegen der Temperaturausgleiche

an den verschiedenen Stellen der Glasapparatur (unter anderem der Kühlfalle K. F.) einige Minuten dauern konnte. Die Ablesung des Quecksilberspiegels am Volumeter B erfolgte auf 0,1 ccm genau. Das Mc Leod-Manometer hatte 10 cm³ Inhalt und diente zur Bestimmung des Druckes jeder Meßreihe bei konstantem Druck, und zwar am Anfang oder Ende einer Reihe. Innerhalb eines Messungspaares wurden zur Vermeidung irgend-

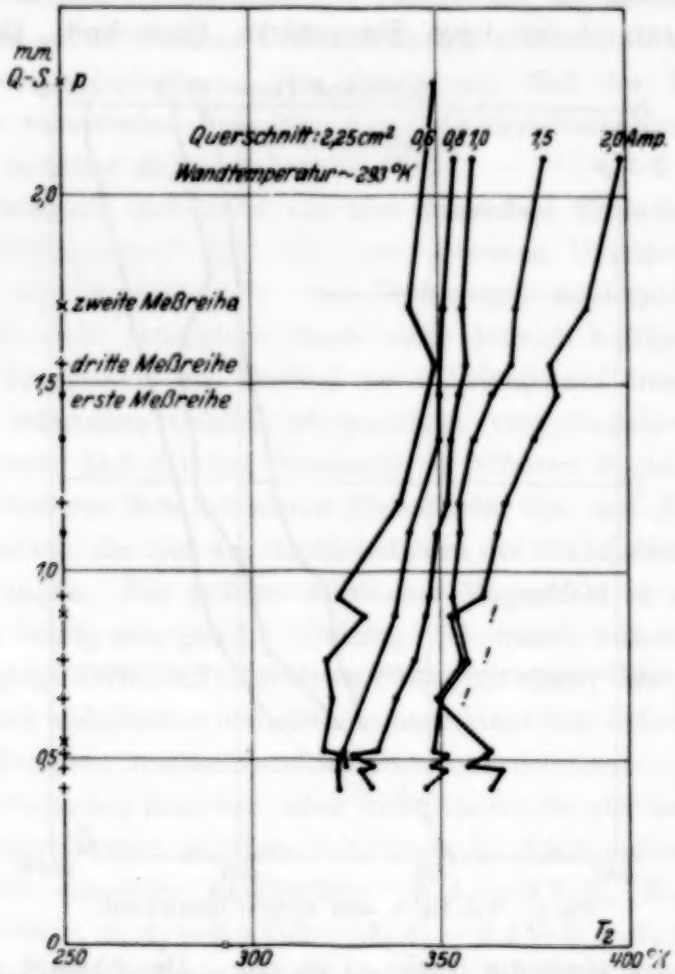


Fig. 4. Mittlere Temperatur der positiven Säule in Argon (unter 2 mm Druck).

welchen Gasaustausches Druckmessungen nicht gemacht, obwohl in Wirklichkeit meist keine Störungen auftraten.

4. Meßergebnisse. Die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenen mittleren Temperaturen sind nach kritischer Sichtung in den Kurvenblättern Fig. 3, 4 und 5 zusammengestellt. Aus den fast 300 Meßpaaren wurden nur Fehlmessungen ausgemerzt, die auf Gasunreinigkeiten, Störungen der Kompensation, Ablesungsfehler oder ähnliche grobe Verstöße zurückzuführen waren. Außerdem wurden einige Werte wegen ihrer — durch

das Verfahren begründeten — geringeren Genauigkeit gegenüber fast gleichzeitig ausgeführten von größerer Genauigkeit unterdrückt. Wegen der hohen Kathodenbeanspruchung wurden Gasdrucke unter etwa 0,4 mm Q.-S. vermieden. Bei Drucken über 5 mm Q.-S. wird eine Ablösung der Entladung von den Gefäßwänden bemerkbar, die eine Auswertung der mittleren Temperatur, wie sie weiter unten durchgeführt wird. verbietet.

Die Deutung der Messungen in Fig. 3 bietet keine Besonderheiten. Die Temperatur scheint durch Stromstärke, Querschnitt, Gasdruck und

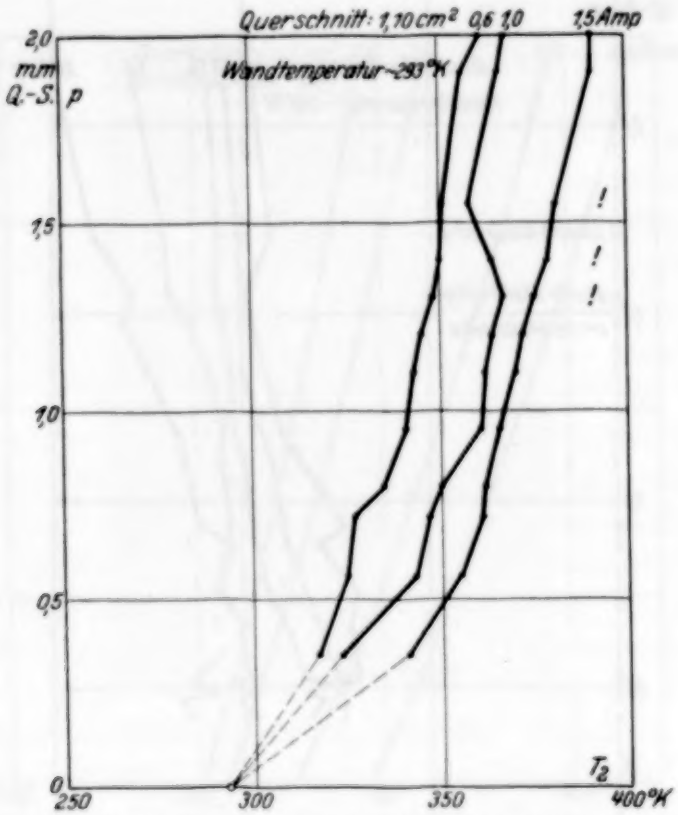


Fig. 5. Wie Fig. 4, aber anderer Querschnitt.

Wandtemperatur eindeutig bestimmt zu sein. Die Abweichungen einiger Punkte von der glatten Kurve erscheinen unbedenklich. Allerdings bedeutet dieser Standpunkt eine Unterschätzung der Meßgenauigkeit. Man muß die Frage aufwerfen, mit welchem Recht man die glatte Kurve als die richtige Temperaturfunktion betrachten darf. Bedenken dieser Art werden bei Betrachtung der Fig. 4 und 5 verstärkt. Hier sind die Meßpunkte zu geknickten Linienzügen verbunden, um jede Voreingenommenheit auszuschließen. Auch hier sind nicht Meßungenauigkeiten für die großen Abweichungen von einer gedachten glatten Kurve verantwortlich; denn die gleichzeitig erhaltenen Werte bei 1 Amp. in Fig. 4 lassen sich sehr

wohl zu einer solchen vereinigen. Entscheidend für eine gründliche Revision der Voraussetzungen ist das Auftreten einer Überschneidung der 1,5 Amp.- und 2,0 Amp.-Kurven zwischen 0,6 und 0,9 mm Q.-S. Druck. Hinzu kommt die Abknickung der 1 Amp.-Kurve in Fig. 5 zwischen 1,3 und 1,5 mm Q.-S. Druck, die mit unruhiger Zeigerstellung der Strom- und Spannungsmeßgeräte der Entladungsröhre verbunden war. Es liegt nahe, nunmehr die weniger auffallenden Knickungen und bogenartig gruppierten Abweichungen auf die gleichen Ursachen zurückzuführen, wie die genannten groben Unregelmäßigkeiten. Die Vermutung, daß der Erscheinungskomplex der wandernden Schichten damit in unmittelbarem Zusammenhang steht, bestätigt sich in folgender Weise:

Es ist bekannt, daß es in ein und demselben Entladungsrohr verschiedene „Schichtarten" gibt, die unter gewissen Umständen einander sprungartig ablösen können*. Im Drehspiegel sieht man dann die Streifung aus einer Schräglage durch einen Bereich heftiger Unruhe in eine andere übergehen. Ein Einfluß der Rohrlänge auf diese ihrer Natur nach wenig bekannten Gebilde ist qualitativ vom Verfasser beobachtet worden. Ebenso ließ sich im Gegensatz zu früheren Beobachtern durch Anwendung äußerer Schaltelemente (Selbstinduktion und Kapazität) ein Einfluß bemerken, der sich am deutlichsten in der Stabilisierung instabiler Streifungen zeigte. Ein äußeres schwaches Magnetfeld in der Nähe der Anode hatte häufig eine gleiche Wirkung. Thermisch äußerten sich diese inneren Vorgänge darin, daß in gewissen Fällen mit einem Thermoelement bei gleichem Druck und gleicher Stromstärke manchmal eine höhere, manchmal eine niedere Temperatur einer Wandelektrode beobachtet werden konnte, wenn die Säule verschieden lang war; aber nicht immer im gleichen Sinne. Mit einem Röhrenvoltmeter ergaben sich folgende Spannungsschwankungen zwischen den einzelnen Elektroden: KA_1 — 0 Volt, KA_2 — 0,8 Volt, KA_2' — 2,0 Volt, A_1A_2' — 6,9 Volt, A_1A_2 — 0,4 Volt, A_2A_2' — 8,2 Volt. Das ist ein willkürlich herausgegriffener Einzelfall. Die gegenseitigen Beziehungen dieser Werte lassen sich vermutlich durch den Schichtabstand erklären. Im vorliegenden Zusammenhang sollen sie nur zeigen, daß die mit den wandernden Schichten verbundenen elektrischen Vorgänge keineswegs unerheblich sind gegenüber einer Betriebsspannung der Entladungsröhre von weniger als 80 Volt. Es ist daher berechtigt, anzunehmen, daß die Temperaturen der positiven Säule durch die wandernden Schichten mitbestimmt werden. Die oben angewandte Methode des konstanten Drucks

* T. Kikuchi, Proc. Roy. Soc. London **99**, 257—261, 1921; C. Samson, ZS. f. techn. Phys. **6**, 281—284, 1921.

liefert demnach immer dann richtige Werte, wenn die an der Erwärmung beteiligte Schwingungsenergie in den zu einem Meßpaar vereinigten Entladungsfällen den gleichen Betrag hat. Dieses scheint in der großen Mehrzahl der beobachteten Fälle (durch Thermosonde, siehe oben) zuzutreffen, so daß die so ermittelten Gastemperaturen einen wirklichen physikalischen Sinn haben. Das Auftreten der genannten Unregelmäßigkeiten gab aber dem Verfasser Veranlassung, Versuche einzuleiten, die diese Vorgänge weiter klären sollen, um einer mehr ins einzelne vordringenden Wärmebilanz die Wege zu ebnen.

Mit Rücksicht auf diese Erfahrungen sind auch Sondenmethoden mit Vorsicht zu beurteilen, da die Einflüsse der Wechselströme bzw. -felder auf die Angaben der Sonden nicht bekannt sind. (In diesem Sinne äußert sich schon Seeliger*.) Vielleicht sind diese Einflüsse bei Argon besonders groß, so daß die Unsicherheiten in der Bestimmung der Elektronen- und Ionentemperatur und die Abweichungen von der Maxwellschen Verteilung auf Grund der Theorien von Langmuir und Schottky erklärlich sind. Im Hinblick auf die Spannungsschwankungen von oben angedeuteter Größenordnung muß man auch die Bestimmung des Gradienten mit Vorbehalt hinnehmen. Die weiter unten benutzten Messungen dieser Art haben demnach auch nur in Verbindung mit den gleichzeitig ausgeführten Temperaturbestimmungen ihre Berechtigung und sind daher nicht einzeln aufgeführt. Sie dienen nur zur Bestimmung der zugeführten Leistung.

5. Der radiale Wärmestrom in der positiven Säule. Eine Berechnung dieser Art führte bereits Warburg durch**. Der Wärmestrom läßt sich unter gewissen Annahmen aus der oben gemessenen Temperatur T_2 berechnen. Die Wärmeleitfähigkeit des Gases sei $\Lambda = \Lambda_0 (1 + \alpha t)$ (wo t in Grad Celsius) und unabhängig vom Druck. Die Temperatur des Gases gehe an der Wand ($r = R$) unmittelbar in die Wandtemperatur t_w über (vgl. dazu 3.). Die Wärmeerzeugung w je Volumeneinheit sei über den Querschnitt gleichmäßig verteilt. Dann läßt sich mit einfachen Ansätzen die Temperatur längs eines Radius r berechnen. Die Betrachtung erstreckt sich auf einen Säulenabschnitt von 1 cm Länge. Im stationären Zustand ist die Wärmemenge, die innerhalb eines Kreiszylinders vom Querschnitt πr^2 durch die Entladung erzeugt wird, der durch den Umfang nach außen geleiteten Wärme gleichzusetzen:

$$\pi r^2 w = -2\pi r \Lambda \frac{dt}{dr}.$$

* Siehe Anm. * auf Seite 298.

** E. Warburg, Ann. d. Phys. **54**, 265—275, 1895.

Daraus ergibt sich mit obengenannter Grenzbedingung (in Grad Celsius):

$$t_{(r)} = -\frac{1}{\alpha} + \sqrt{t_w^2 + \frac{2}{\alpha} t_w + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{w}{2\alpha \Lambda_0}(R^2 - r^2)}.$$

Mit dieser Temperaturverteilung läßt sich die Gasmenge berechnen, die in 1 cm Rohrlänge enthalten ist. Sie ist der aus der gemessenen Temperatur T_2 sich ergebenden gleichzusetzen:

$$\int_0^R \frac{2\pi r\, dr}{273 + t_{(r)}} = \frac{\pi R^2}{T_2},$$

nach T_2 aufgelöst ergibt sich schließlich:

$$T_2 = \frac{\frac{1}{4\alpha\Lambda_0} w R^2}{\sqrt{m} + \left(\frac{1}{\alpha} - 273\right) \ln\left(\sqrt{m} - \frac{1}{\alpha} + 273\right) - \left\{\sqrt{t_w^2 + \frac{2}{\alpha} + \frac{1}{\alpha_2}} + \left(\frac{1}{\alpha} - 273\right) \ln\left(\sqrt{m} - \frac{1}{\alpha} + 273\right)\right\}},$$

wo

$$m = t_w^2 + \frac{2}{\alpha} t_w + \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{2\alpha\Lambda_0} w R^2.$$

Mit $t_w = 20$ und 25° C, $\alpha = 0{,}0026$, $\Lambda_0 = 0{,}0000388$ und T_2 in ° K erhält man die in Fig. 6 wiedergegebenen Kurven. Statt $w R^2$ ist gleich $w R^2 \pi / 0{,}2389$ als Watt je Zentimeter Rohrlänge aufgetragen. Aus dieser Beziehung geht hervor, daß unabhängig von der Rohrweite zu einer bestimmten Temperatur T_2 immer die gleiche Leistung auf 1 cm Rohrlänge gehört. Diese Leistung stellt die aus der Entladung an die Wand geleitete Wärme dar. An der Wand findet eine weitere Wärmeumsetzung elektrischer Energie statt. In der Glaswand wird ein großer Teil der Strahlungsenergie durch Absorption in Wärme umgesetzt, so daß das sichtbare Licht, das bei Argon sehr schwach ist, nur noch wenig Leistung aus dem Rohre fortführt. Dies kann man einer rohen Schätzung auf Grund des Lichtäquivalents 0,0015 Watt/Lumen entnehmen.

Um den Temperaturunterschied zwischen Außen- und Innenseite der Glaswand zu bestimmen, kann man daher als Wärmestrom durch die etwa 0,15 cm dicke Glasschicht die aus Strom- und Spannungsgradient errechnete zugeführte Gesamtleistung annehmen. Die Temperatur der Innenwand bewegte sich danach zwischen 20 und 30° C. Bestimmt man zu den gemessenen und in den Fig. 3 bis 5 eingetragenen Werten von T_2 mit Hilfe der Beziehung in Fig. 6 die Wärmemenge W, die durch Leitung aus dem Innern der Entladung an die Wand geht, so erhält man Werte, die in willkürlicher Auswahl in Fig. 7 und 8 eingetragen sind. Es sind

dies jedoch nicht die Absolutbeträge, sondern die Verhältniszahlen zur jeweilig zugeführten Gesamtleistung W_z. Diese war gleichzeitig mit T_2 bestimmt worden, nämlich durch Strom- und Spannungsmessung an den verschieden langen Entladungsstrecken. Die Bestimmung des Gradienten nach dieser Methode setzt voraus, daß die Vorgänge an Anode und Kathode in beiden Fällen gleich sind. Nach dem vorigen Abschnitt mag das als Annäherung betrachtet werden, aber die Gleichmäßigkeit der Kurven in

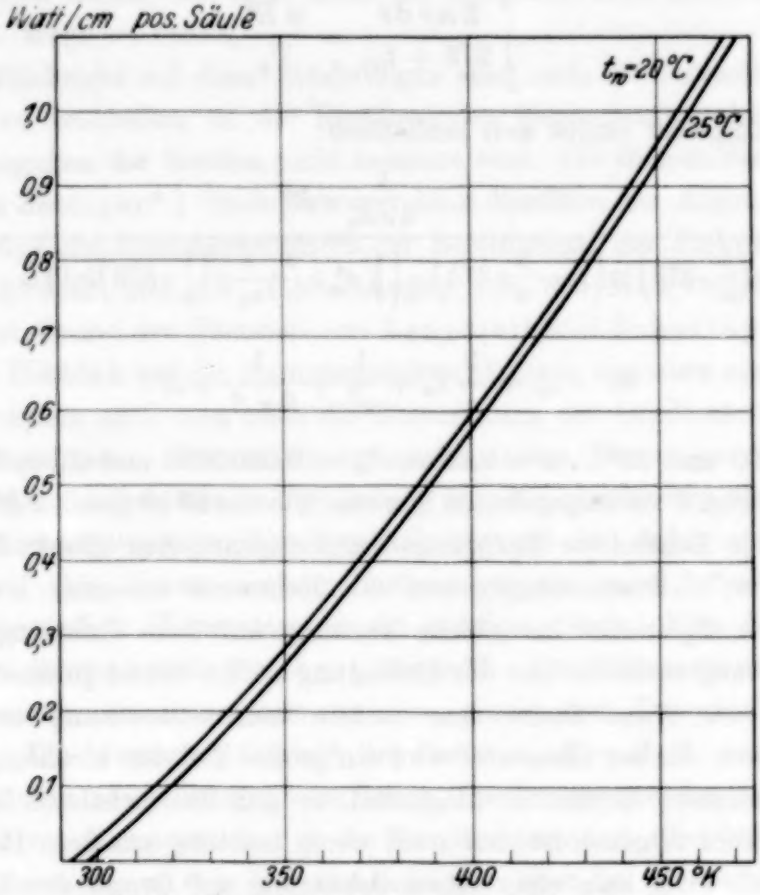


Fig. 6. Wärmeleitung und „mittlere" Temperatur.

Fig. 7 und 8 scheint die Berechtigung dieses Verfahrens zu erweisen. Erst eine tiefergehende Zerlegung wird auch an dieser Stelle eine genauere Bestimmung erfordern. Durch die hier angewandte Differenzmethode werden die Fehler in W/W_z recht klein sein. Die Fig. 7 und 8 zeigen, daß die Wärmeerzeugung in der positiven Säule gegenüber der an der Wand mit dem Druck ziemlich stark abnimmt. W/W_z ist dagegen wenig abhängig vom Strom und Querschnitt. Befremden muß, daß W/W_z für 5,57 mm Q.-S. Druck sogar die Einheit überschreitet. Das hieße doch, daß in der Säule mehr Wärme umgesetzt wird, als überhaupt zugeführt

wird. Hier steckt der Fehler in der Nichterfüllung einer Voraussetzung, nämlich der gleichmäßigen Stromverteilung über den Querschnitt. Bei hohen Drucken und kleinem Strom zieht sich der leuchtende Teil der Säule in der Mitte des Rohres zusammen. Die Stromdichte ist dort sicher größer als am Rande. In diesem Falle wird ein zu großes W berechnet. Bei größerer Stromstärke verschwindet dann auch dieses Mißverhältnis. Bei geringeren

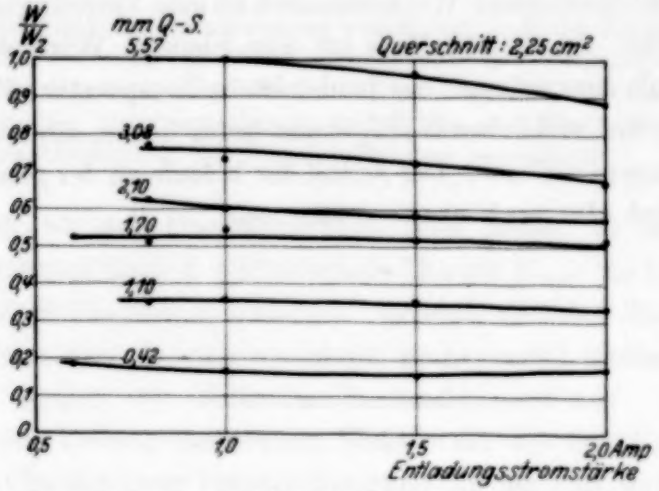


Fig. 7. Wärmeerzeugung in der Säule und an der Wand.

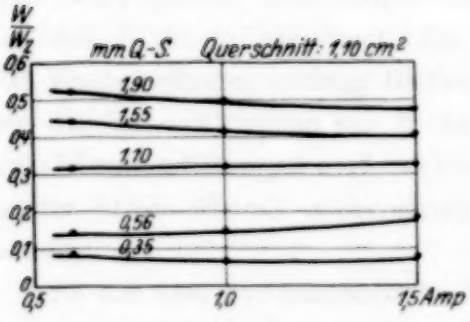


Fig. 8. Wärmeerzeugung in der Säule und an der Wand.

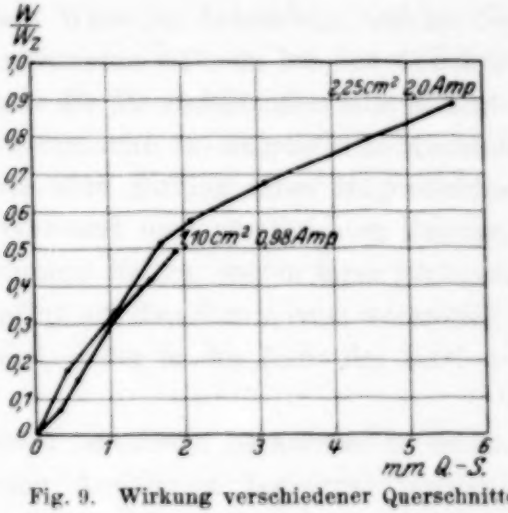


Fig. 9. Wirkung verschiedener Querschnitte.

Drucken wird der ganze Querschnitt von der leuchtenden Entladung erfüllt, W/W_z zeigt eine bedeutend kleinere Stromabhängigkeit. Die Stromverteilung scheint gleichmäßiger zu sein.

Vergleicht man das Verhältnis W/W_z bei verschiedener Rohrweite, so zeigt sich, daß die an der Wand umgesetzte Wärme beim engeren Rohre größer ist als beim weiten — bei gleichem Druck und gleicher Strom-

dichte. Ein Beispiel dazu ist aus Fig. 7 und 8 herausgezogen und in Fig. 9 zusammengestellt. Man kann daraus schließen, daß die Stromverteilungen nicht ähnlich sind. Der störende Einfluß der Wände ist beim engeren Rohr größer und daher auch die an der Wand entwickelte Wärme. Betrachtet man schließlich die Möglichkeit einer nicht gleichmäßigen Stromverteilung in ihren Auswirkungen auf die obigen Ergebnisse, so läßt sich folgendes leicht übersehen: Wahrscheinlich ist eine Verdrängung des Stromes nach der Mitte. In diesem Falle ist eine kleinere Wärmeleistung in der positiven Säule hinreichend, die beobachtete Temperatur T_2 zu erzeugen. Dann werden die wirklichen W/W_z etwas tiefer liegen, als die in den Fig. 7 und 8 eingetragenen Werte. Der Anteil der Wände an der gesamten Wärmeerzeugung wird also noch etwas größer sein.

Der Diamagnetismus von freien Elektronen.

Von **E. Teller** in Leipzig.

(Eingegangen am 15. November 1930.)

Es wird das diamagnetische Bahnmoment von freien, in einen Kasten gesperrten Elektronen aus den Strömen berechnet, welche unter der Wirkung eines Magnetfeldes entlang den Kastenwänden fließen. Das Ergebnis ist dasselbe wie bei L. Landau, der den Diamagnetismus mit Hilfe der Zustandssumme unter Vernachlässigung der Randelektronen berechnete.

Bekanntlich ist der Diamagnetismus von freien, in einen Kasten gesperrten Elektronen nach der klassischen Theorie Null. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat nun L. Landau* gezeigt, daß das diamagnetische Bahnmoment nach der Quantenmechanik nicht verschwindet. Landau führte seine Rechnung mit Hilfe der Zustandssumme aus. Er vernachlässigte dabei den Beitrag derjenigen Elektronen, die den Kastenwänden nahe kommen. Obzwar diese Vernachlässigung für den Fall, daß der Kasten genügend groß ist, durchaus gerechtfertigt erscheint, war es doch wünschenswert, dasselbe Problem in einer solchen Weise zu behandeln, welche die Rolle der Randelektronen deutlich hervortreten läßt, da bei den üblichen Herleitungen des klassischen Ergebnisses die Randelektronen eine wesentliche Rolle spielen. Dies wird erreicht, indem man das magnetische Moment aus den Strömen berechnet, die unter dem Einfluß eines Magnetfeldes den Kastenwänden entlang fließen. Während man nämlich den Beitrag, den die Randelektronen zur Zustandssumme liefern, wegen ihrer geringen Anzahl vernachlässigen darf, ist ihr Einfluß auf den Strom ganz wesentlich, da der Strom überall verschwinden wird, außer in der Nähe der Kastenwände.

Es soll also das magnetische Moment von freien Elektronen in einem homogenen Magnetfeld unter folgenden Annahmen berechnet werden: Die Elektronen befinden sich in einem Kasten, der durch zu dem Magnetfeld senkrechte und parallele Wände begrenzt ist. In großer Entfernung von der Wand sollen sich die Elektronen bis auf das Magnetfeld kräftefrei bewegen. Wir werden also das elektrostatische Potential so ansetzen, daß es sich im Innern des Kastens in großer Entfernung von der Wand einer Konstanten nähert und unendlich wird, wenn man sich der Wand des Kastens

* L. Landau, ZS. f. Phys. **64**, 629, 1930.

annähert. Die Abmessungen des Kastens sollen groß sein im Verhältnis zu den „Kreisbahnen", welche die Elektronen im Magnetfeld beschreiben. Es wird von der Wechselwirkung der Elektronen sowie von der Wirkung des Spins abgesehen. Es sei übrigens bemerkt, daß die ganze Überlegung ohne alle Schwierigkeit auch für die Diracgleichungen durchgeführt werden kann. Es wird ferner angenommen, daß die Anzahl der Elektronen, die sich in einem bestimmten Zustande befinden, nur von der a priori-Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes, vom Verhältnis der Energie zu kT und von der Dichte der Elektronen* abhängt. Man nimmt also Temperaturgleichgewicht an; über die spezielle Art der anzuwendenden Statistik braucht nichts vorausgesetzt zu werden.

Das Prinzip der Rechnung ist, daß man erst den elektrischen Strom und dann aus diesem das magnetische Moment berechnet. Man sieht sofort, daß in großer Entfernung von der Wand die Ströme sich aufheben müssen. Nur entlang der zum Magnetfeld parallelen Wand bleibt ein Strom übrig. Wir zählen ihn positiv, wenn er ein paramagnetisches Moment erzeugt, d. h. wenn Stromrichtung, Innennormale der Wand und Magnetfeld ein Rechtssystem bilden. Das gesamte magnetische Moment der Elektronen wird dann gleich dem Gesamtstrom multipliziert mit dem zum magnetischen Feld senkrechten (konstanten) Querschnitt des Kastens. Dividiert man noch mit der Zahl der Elektronen, so erhält man das mittlere Moment pro Elektron. Dasselbe kann man im Falle, daß der Kasten genügend groß ist, auch so erhalten, daß man den in einer zum Magnetfeld senkrechten Schicht von Einheitsdicke an der Wand entlang fließenden Strom (wir wollen diese Größe Stromdichte nennen) mit der Dichte der Elektronen dividiert. Dabei muß man für die Dichte der Elektronen den Wert nehmen, dem sie sich bei genügend großer Entfernung von der Wand annähert. Aus dem vorhergehenden folgt, daß unser Problem, falls der Kasten genügend groß ist (vgl. mit der Dimension der „Bahn" der Elektronen) und falls auch die Krümmung der Wände genügend klein bleibt, durch ein einfacheres ersetzbar ist. Man betrachte nämlich eine unendlich ausgedehnte ebene Wand**, die den Raum in zwei Teile teilt.

---

* Die Dichte der Elektronen ist in großer Entfernung von der Wand zu nehmen, denn nur da nähert sie sich einem konstanten Wert.

** Wir werden dann später feststellen müssen, welche Zustände in diesem System a priori gleichwahrscheinlich sind. Solange wir einen geschlossenen endlichen Kasten haben, sind offenbar die Quantenzustände a priori gleichwahrscheinlich. Bei dem Übergang zum unendlich ausgedehnten System wird diese Bestimmung unsinnig, doch wird die Feststellung der gleichwahrscheinlichen Zustände sich leicht ergeben.

Es sei ein Potential gegeben, welches nur von der Entfernung von der Wand abhängt, und zwar sei es auf der einen Seite unendlich, auf der anderen Seite beliebig, mit der einzigen Beschränkung, daß es sich in genügender Entfernung von der Wand einem konstanten endlichen Werte nähert. Wir betrachten nur Elektronen, die sich in diesem Potential unter der Einwirkung eines zur Wand parallelen homogenen Magnetfeldes bewegen. Wir berechnen die Stromdichte entlang der Wand, dividieren durch die Dichte der Elektronen und erhalten das gesuchte magnetische Moment pro Elektron. Wir werden nach dieser Methode eine Formel für das magnetische Moment pro Elektron finden, welche mit der nach der Landauschen Methode (mit Hilfe der Zustandssumme) gewonnenen übereinstimmt. Unsere Methode trägt in keinem Punkte weiter als die Landausche, ist ihr sogar im Falle, daß die Wände schief zum Magnetfeld stehen, wesentlich unterlegen (diesen Fall lassen wir hier außer Betrachtung) und ihr einziger Vorteil dürfte der sein, daß sie vielleicht anschaulicher ist.

Die Bewegung der Elektronen im Magnetfeld wird gewöhnlich in Zylinderkoordinaten behandelt. Der vorhin gestellten Aufgabe ist das nicht angepaßt. Es ist aber leicht möglich, die Separation der Differentialgleichung auch in rechtwinkligen Koordinaten durchzuführen, solange das elektrostatische Potential von einer zum Magnetfeld senkrechten Richtung unabhängig ist. Wir legen die z-Achse in die Richtung des magnetischen Feldes, die y-Achse wird die Innennormale der Wand sein (dabei sei für die Stelle, wo das Potential unendlich wird, $y = 0$) und die Richtung, in der wir den Strom positiv zählen, die x-Achse. Für das Vektorpotential nehmen wir an:

$$A_x = -Hy, \quad A_y = A_z = 0. \tag{1}$$

(Das Vektorpotential ist also divergenzfrei, und seine Rotation ist $H_z = H$, $H_x = H_y = 0$.) Die Schrödingergleichung lautet dann:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + \frac{h\varepsilon}{2\pi i m c} H y \frac{\partial\psi}{\partial x} + \left(E - U(y) - \frac{\varepsilon^2}{2mc^2} H^2 y^2\right)\psi = 0. \tag{2}$$

Für $U(y)$ gilt $U(y) \longrightarrow \infty$, wenn $y \longrightarrow 0$ und $U(y) \longrightarrow 0$, wenn $y \longrightarrow \infty$. Die allgemeine Lösung von (2) hat die Form:

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} kz} e^{\frac{2\pi i}{h} wx} v(y). \tag{3}$$

(2) läßt sich also tatsächlich in rechtwinkligen Koordinaten separieren. In (3) können k und w beliebige reelle Werte annehmen.

Bis jetzt haben wir mit einem fest vorgegebenem Vektorpotential gerechnet. Die Rechnung läßt sich etwas übersichtlicher durchführen,

wenn man für jeden Wert von w ein anderes Vektorpotential benutzt. Wir führen also eine Umeichung durch, indem wir

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} k z} e^{\frac{2\pi i}{h} w x} v(y) \quad \text{durch} \quad e^{\frac{2\pi i}{h} k z} v(y), \tag{4}$$

$$A_x = -Hy \quad \text{durch} \quad -H\left(y - \frac{c}{\varepsilon H} w\right)$$

ersetzen*. Wir bekommen also für $v(y)$ die Gleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 v}{dy^2} + \left[E - \frac{k^2}{2m} - U(y) - \frac{\varepsilon^2}{2mc^2} H^2 \left(y - \frac{c}{\varepsilon H} w\right)^2\right] v = 0. \tag{5}$$

Im Falle, daß $U(y) = 0$ wird, bekommen wir die Gleichung eines harmonischen Oszillators, dessen Gleichgewichtslage durch den Wert von w bestimmt wird. Für späteren Gebrauch wollen wir die Lösung von (5) mit $U(y)$ überall gleich Null (d. h. die Wellenfunktion für ganz freie, nicht in einen Kasten gesperrte Elektronen) mit $v_0(y)$ bezeichnen. Es gilt $v \longrightarrow v_0$, wenn $y \longrightarrow \infty$. Man beachte, daß für negative y die Funktion v, aber nicht v_0 verschwindet.

Es soll nun das magnetische Moment eines Elektrons berechnet werden**. Zu diesem Zwecke ändern wir H um δH und berechnen die Änderung der Energie δE. Nach dem Störungsverfahren erhält man mit Rücksicht auf (4) und (5)

$$\begin{aligned} \delta E &= \delta H \int \frac{\varepsilon^2}{mc^2} H \left(y - \frac{c}{\varepsilon H} w\right)^2 v \bar{v}\, dy \\ &= -\delta H \frac{\varepsilon^2}{mc^2} \int A_x \left(y - \frac{c}{\varepsilon H} w\right) v \bar{v}\, dy. \end{aligned} \tag{6}$$

Die rechte Seite von (6) ist das mit $-\delta H$ multiplizierte magnetische Moment des Elektrons***. Es ist also

$$\frac{\partial E}{\partial H} = -M. \tag{7}$$

---

* Durch diese Umeichung erreicht man, daß die Ausdrücke von x unabhängig werden und bringt die wesentliche Rolle von w (die darin besteht, daß sie die mittlere Lage des Elektrons in der y-Richtung regelt) besser zum Ausdruck. Für ψ und A_x setzen wir von nun an immer diese umgeeichten Ausdrücke.

** Diese Rechnung wird hier nur angegeben, um die Analogie zur Berechnung des Stromes besser hervortreten zu lassen.

*** Das magnetische Moment ist dabei auf die Ebene $y = \frac{c}{\varepsilon H} w$ bezogen. Falls der vom Elektron herrührende Gesamtstrom verschwindet, ist es übrigens gleichgültig, auf welche Ebene man das Moment bezieht. Dies ist erfüllt, wenn man v durch v_0 ersetzen darf, wie es in der Anwendung geschehen wird.

Die partielle Differentiation ist dabei so zu verstehen, daß die beiden anderen kontinuierlichen Variablen, von denen E abhängt (nämlich k und w), konstant gehalten werden.

Wir wollen jetzt H festhalten und w (also im wesentlichen die Gleichgewichtslage) um δw variieren. Für δE bekommt man dann

$$\delta E = -\delta w \int \frac{\varepsilon}{mc} H\left(y - \frac{c}{\varepsilon H} w\right) v \bar{v}\, dy = \delta w \frac{\varepsilon}{mc} \int A_x v \bar{v}\, dy \tag{8}$$

und daraus erhalten wir*

$$\frac{\varepsilon}{c}\left(\frac{\partial E}{\partial w}\right) = -s_x, \tag{9}$$

wo s_x den von dem betrachteten Elektron herrührenden Strom in der x-Richtung (in elektromagnetischen Einheiten) bezeichnet. Bei der partiellen Differentiation sind diesmal H und k festzuhalten.

Es muß nun noch angegeben werden, wie im Temperaturgleichgewicht die Elektronen auf die verschiedenen Zustände verteilt sind. Der Zustand eines Elektrons wird durch k, w und n beschrieben. Dabei bedeutet n die um Eins vermehrte Knotenzahl der Funktion $v(y)$. Es ist aus der Definition von k und w (3) zu ersehen, daß die a priori-Wahrscheinlichkeit dessen, daß ein Elektron sich im Zustand k, w, n mit

$$n = n_0, \quad k_0 \leqq k \leqq k_0 + \delta k, \quad w_0 \leqq w \leqq w_0 + \delta w \tag{10}$$

befindet, durch den Ausdruck $\delta k \delta w$ gegeben wird. Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in irgendeinem Zustand anzutreffen, hängt außer der a priori-Wahrscheinlichkeit noch vom Quotienten E/kT und von D ab, wo E [gemäß (5)] eine Funktion von k, w und n, und D die Dichte der Elektronen für große y bedeutet**. Die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit von

---

* Van Vleck hat gezeigt, daß man diese Beziehung, die für das Folgende wesentlich ist, auch durch korrespondenzmäßige Betrachtungen herleiten kann. Er betrachtete dabei einen zylindrischen Kasten mit dem Radius R, dessen Achse parallel zum Magnetfeld gerichtet ist. Die Randelektronen werden dann um den ganzen Zylinder der Wand entlang herumlaufen. Die Bewegung der Elektronen ist also bedingt periodisch und man kann sie nach der alten Quantentheorie quanteln. Zwischen der Umlauffrequenz ν und der Energie E besteht die klassische Beziehung $\nu = \partial E/\partial J_\nu$. J_ν steht dabei mit w in der Beziehung $2\pi R w = J_\nu$, wie das besonders deutlich aus der nicht umgeeichten Form (3) hervorgeht. Da ferner $-\varepsilon 2\pi R \nu/c$ der Strom ist, gelangen wir wieder zu (9). Auf diesem Wege weitergehend kann man die ganzen folgenden Betrachtungen schon in der alten Quantentheorie durchführen. Ich bin Herrn Prof. van Vleck für die Erlaubnis, diese Bemerkung mitzuteilen, sowie für viele interessante Diskussionen über den Gegenstand der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

** Große y bedeuten hier, wie immer, solche Werte von y, für welche $U(y)$ schon Null gesetzt werden kann, und welche außerdem groß sind verglichen

E/kT und D ist in den verschiedenen Statistiken verschieden. Wir brauchen darüber keine Annahme zu machen und setzen die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron sich im Zustand (10) befindet, für genügend kleine δk und δw

$$F\left(\frac{E(k_0, w_0, n_0, H)}{kT}, D\right)\delta k\,\delta w. \tag{11}$$

Für große Werte von w_0 nähern sich E und also auch F einer von w_0 unabhängigen Konstanten. Wir wollen diese mit E_0 bzw. mit F_0 bezeichnen. E_0 hängt also nur mehr von k_0, n_0 und H ab. Dabei gilt noch $F \longrightarrow 0$, wenn $E \longrightarrow \infty$, und ferner für große Werte von y_0:

$$\int_{x=x_0}^{x_0+1}\int_{y=y_0}^{y_0+1}\int_{z=z_0}^{z_0+1}\iint_{k,\,w=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} F\,\psi\bar{\psi}\,dk\,dw\,dx\,dy\,dz = D. \tag{12}$$

Hierbei muß, da y groß ist, auch w groß sein (sonst wird $\psi\bar{\psi}$ klein). Es kann dann F_0 für F und v_0 für v gesetzt werden, und da v_0 nur von $y - \frac{c}{\varepsilon H} w$ abhängt, liegt es nahe, mit der folgenden Substitution w durch ω zu ersetzen:

$$y - \frac{c}{\varepsilon H} w = \omega, \qquad dy\,dw = -\frac{\varepsilon H}{c}\,dy\,d\omega. \tag{13}$$

Man kann dann die Integration nach x, y und z ausführen, und indem man noch die Normierungsbedingung für v_0 in Betracht zieht, erhält man

$$-\frac{\varepsilon H}{c}\int_{\omega=\infty}^{-\infty}\int_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} F_0 v_0 \bar{v}_0\,dk\,d\omega = \frac{\varepsilon H}{c}\int_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} F_0\,dk = D. \tag{14}$$

Wir können nun die Stromdichte S_x (also den Strom, der in einer zum Magnetfeld senkrechten Schicht von Einheitsdicke entlang der Wand fließt) berechnen. Da nun für große y die Ströme sich wegheben, genügt es, den Strom zwischen den zwei Ebenen $y = 0$ und $y = Y$ zu berechnen, wenn man nur Y genügend groß wählt. Da ψ von x unabhängig gemacht ist [Umeichung (4)], wird dieser Strom (in elektromagnetischen Einheiten) gegeben durch

$$S_x = -\frac{\varepsilon^2}{mc^2}\int_{w=-\infty}^{\infty}\int_{y=0}^{Y}\int_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} A_x v\bar{v}F\,dk\,dy\,dw. \tag{15}$$

Dieses Integral zerlegt man zweckmäßig in zwei Integrale.

$$S_x = S_1 + S_2 = \int_{w=-\infty}^{w_1} + \int_{w=w_1}^{\infty}, \tag{16}$$

mit der Dimension der Elektronenbahn, d. h. wo man v schon mit guter Näherung durch v_0 ersetzen kann.

wobei w_1 so gewählt ist, daß $\frac{c}{\varepsilon H} w_1$, sowie $Y - \frac{c}{\varepsilon H} w_1$ groß sind im Vergleich mit der Bahndimension und $U\left(\frac{c}{\varepsilon H} w_1\right)$ genügend klein wird. In S_1 begeht man nur einen kleinen Fehler*, wenn man für die obere Grenze von y statt Y unendlich setzt. Indem man die Integration über y ausführt, bekommt man mit Rücksicht auf (8) und (9)

$$S_1 = -\frac{\varepsilon}{c} \int_{w=-\infty}^{w_1} \int_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial E}{\partial w} F \, dk \, dw; \tag{17}$$

für die obere Grenze von w können wir hier noch statt w_1 ∞ setzen und begehen damit nur einen kleinen Fehler. Im Integral S_2 begeht man nur einen kleinen Fehler, wenn man statt v v_0 und statt F F_0 einführt. Wir eliminieren jetzt w durch die Substitution (13) und erhalten

$$S_2 = \frac{\varepsilon^3 H^2}{m c^3} \int_{y=0}^{Y} \left[\int_{\omega = y - \frac{c}{\varepsilon H} w_1}^{-\infty} \int_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_x v_0 \bar{v}_0 F_0 \, dk \, d\omega \right] dy. \tag{18}$$

Da der Klammerausdruck von y nur in den Integrationsgrenzen abhängt, liegt es nahe, nach y partiell zu integrieren

$$\left.\begin{aligned} S_2 = {} & \frac{\varepsilon^3 H^2}{m c^3} Y \int_{\omega = Y - \frac{c}{\varepsilon H} w_1}^{-\infty} \int_{k=-\infty}^{\infty} A_x v_0 \bar{v}_0 F_0 \, dk \, d\omega \\ & + \frac{\varepsilon^3 H^2}{m c^3} \int_{y=0}^{Y} \int_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} y \, A_x v_0 \bar{v}_0 F_0 \, dk \, dy. \end{aligned}\right| \tag{19}$$

Im ersten Summand von (19) begeht man nur einen kleinen Fehler, wenn man für die Integrationsgrenzen von ω ∞ und $-\infty$ setzt. Der erste Summand wird dann der zur Eigenfunktion v_0 gehörige Gesamtstrom (abgesehen von dem Faktor F_0) und dieser verschwindet aus Symmetriegründen. Im zweiten Summand ist das Argument von A_x und v_0 $y - \frac{c}{\varepsilon H} w_1$.

* In der folgenden Ableitung können die Größen, welche als klein bezeichnet und vernachlässigt werden, immer dadurch zum Verschwinden gebracht werden, daß man in naheliegender Weise zur Grenze übergeht (z. B. im vorliegenden Falle dadurch, daß man Y und $Y - \frac{c}{\varepsilon H} w_1$ gegen Unendlich gehen läßt).

Man sieht wieder, daß man in der Integrationsgrenze Y durch ∞ ersetzen darf, und so gelangen wir unter Benutzung von (6) und (7) zu

$$S_2 = -\frac{\varepsilon H}{c}\int_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\partial E_0}{\partial H}F_0\,dk. \tag{20}$$

Wir definieren nun

$$\sigma = \frac{\varepsilon H}{c}\int_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\int_{\eta=\eta_0}^{\infty}F\left(\frac{E_0+\eta}{kT},D\right)d\eta\,dk. \tag{21}$$

Man erhält dann mit Berücksichtigung von (14), (17) und (20)

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\eta_0} = -D,$$

$$\frac{\partial\sigma}{\partial H} = S_1, \qquad \frac{\partial\sigma}{\partial E_0}\frac{\partial E_0}{\partial H} = S_2,$$

$$\frac{d\sigma}{dH} = \frac{\partial\sigma}{\partial H}+\frac{\partial\sigma}{\partial E_0}\frac{\partial E_0}{\partial H} = S_1+S_2 = S_x,$$

$$M_{\text{pro Elektron}} = \frac{S_x}{D} = -\frac{\dfrac{d\sigma}{dH}}{\dfrac{\partial\sigma}{\partial\eta_0}} \qquad \text{für } \eta_0 = 0,$$

was im wesentlichen mit den Formeln übereinstimmt, welche man aus den Landauschen Überlegungen erhält. Zu beachten ist, daß in der Definition von σ nur E_0 vorkommt, entsprechend der Tatsache, daß bei Landau der Betrag der Randelektronen zur Zustandssumme vernachlässigt wird. In unserer Überlegung sind die Randelektronen mitberücksichtigt. Es sind eigentlich keine Vernachlässigungen gemacht, da die vernachlässigten Größen durch einen Grenzübergang (in welchem wir nur solche Größen ändern, über die wir frei verfügen können, wie etwa Y oder w_1) zum Verschwinden gebracht werden können. Die wesentliche Annahme bei Landau, daß der Kasten genügend groß ist, steht bei uns da, wo wir das Problem durch die Bewegung der Elektronen an einer ebenen Wand ersetzten (und den Kasten dadurch unendlich groß machten). Es folgt also, da wir zum selben Resultat gekommen sind wie Landau, daß die Vernachlässigung des Beitrages der Randelektronen in der Zustandssumme berechtigt ist (was übrigens schon auf anderem Wege gezeigt worden ist). Man bemerkt noch, daß S_2 der Strom ist, welcher erzeugt werden würde, wenn nicht der Ort der Elektronen, sondern der Mittelpunkt ihrer Bahn (also nicht y, sondern w) durch die Kastenwände beschränkt sein würden.

S_1 ist der Teil des Stromes, welcher von der Reflexion (von der Verzerrung der Wellenfunktion durch den Rand) herrührt. In der klassischen Theorie heben sich diese beiden Ströme auf. In der Quantenmechanik ist dies nicht mehr der Fall. Man kann den Strom S_2 allein erhalten, wenn man sehr tiefe Temperaturen und sehr kleine Werte der Dichte D nimmt. In diesem Falle werden sich alle Elektronen im Grundzustand befinden (v wird knotenlos sein) und die Elektronen werden sich in großer Entfernung von der Wand befinden (w wird große Werte haben), da ja kleine Werte von w die Energie erhöhen würden. In diesem Falle sieht man, daß S_1 vernachlässigbar wird, und man erhält das diamagnetische Moment: ein Magneton pro Elektron. Es ist interessant, zu bemerken, daß sich in diesem extremen Falle der diamagnetische Effekt gerade gegen den paramagnetischen Spin-Effekt weghebt. Man versteht das um so leichter, da nach einer Arbeit von Rabi* der Strom der vom Diracelektron im Magnetfeld herrührt, überall verschwindet, falls das Elektron sich im untersten Zustande befindet. Da nun also im ganzen Kasten nirgends ein Strom fließt, muß sich das System magnetisch indifferent verhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde durch eine Diskussion über die Landausche Arbeit, an der Herr Prof. Pauli, Herr Prof. van Vleck und Herr Dr. Peierls teilnahmen, angeregt. Ich bin Herrn Prof. Heisenberg für seine fördernden Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisches Institut.

* I. I. Rabi, ZS. f. Phys. **49**, 507, 1928.

Zur Reflexionspolarisation der Elektronenwellen.

Von **Otto Halpern** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Oktober 1930.)

Die vorliegende Note untersucht die Frage nach dem Auftreten von Reflexionspolarisation bei Elektronenwellen, besonders im Hinblick auf die Versuche von Rupp. Zunächst wird gezeigt, daß die Polarisationserscheinungen bei der Reflexion an einem allgemeinen Modell (zweidimensionalen Gitter) qualitativ gegenüber der von Mott berechneten Polarisation bei der Streuung am isolierten Kern verschieden sind. Setzt man für die streuende Substanz die Periodizitätseigenschaften eines ebenen Gitters voraus, ohne weitere Annahme über die Natur des Potentials bzw. der einzelnen Fourierkoeffizienten, so tritt im allgemeinen Polarisation auf. Ihre Größe läßt sich nicht exakt angeben, da sie entscheidend von der Natur des Kraftfeldes an der Gitteroberfläche abhängt. Eine Abschätzung zeigt, daß sie als Effekt zweiter Ordnung angenähert mit dem Quadrat der Ordnungszahl des Streuelementes wächst.

§ 1. Übersicht über den Stand der Frage. Bei der Analogisierung von Licht- und Materiewellen ist die Frage der Polarisation erst in jüngster Zeit auf Grund der Diracschen Theorie des Spinelektrons einer näheren Behandlung unterzogen worden. Grundlegend wurde hierfür die Untersuchung von Mott*. Die Polarisation einer Materiewelle äußert sich im Sinne der Diracschen Theorie durch die Orientierung des Spinvektors des Elektrons, die ihrerseits wieder für den Fall einer ebenen Welle durch das Verhältnis der *Amplituden* zweier Eigenfunktionen festgelegt ist. Bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems sowie der Operatoren α_i wird dann Größe und Richtung des magnetischen Moments durch die Beziehung festgelegt:

$$\frac{A_4}{A_3} = -\operatorname{ctg}\frac{\vartheta}{2}\, e^{i\varphi}. \tag{1}$$

Werden dann mit dieser ebenen Welle irgendwelche Experimente durchgeführt, wie z. B. Streuung an einem Kern, Reflexion an einer Platte usw., so *kann* das Ergebnis dieses Experiments von dem Quotienten A_4/A_3 abhängig sein. In diesem Falle spricht man dann analog zur Optik von einem Polarisationseffekt. Ausführlicher diskutiert wurde von Mott in erster Reihe eine dem bekannten Barklaschen Versuch an Röntgenstrahlen nachgebildete Anordnung. Ebenso wie bei den Barklaschen Versuchen bei zweimaliger Streuung in gewissen Richtungen ein Minimum, in anderen ein Maximum der Intensität auftaucht, so berechnet Mott,

* N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929.

daß bei zweimaliger Streuung an einem isolierten Kern die Intensität der Streuung in verschiedenen Richtungen verschieden sein wird.

Hierbei tritt der prinzipielle Unterschied in den optischen und materiellen Polarisationserscheinungen klar zutage; während die Polarisationserscheinungen des Lichtes eine Periodizität π aufweisen, da ein Unterschied nur durch die um $\pi/2$ voneinander abstehenden elektrischen und magnetischen Vektoren bedingt ist, zeigen die Polarisationserscheinungen eine Periodizität von 2π, da wir hier nur die beiden einander entgegengesetzten Richtungen des magnetischen Moments zu unterscheiden haben.

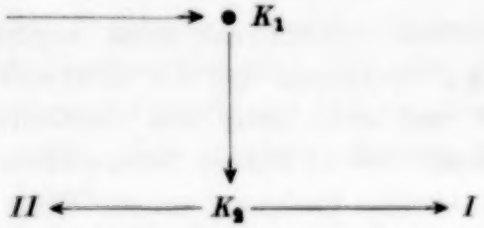


Fig. 1. Schema der Mottschen Anordnung.

Die Mottschen Rechnungen lieferten einen Effekt, der (als Störung der Eigenfunktion betrachtet) proportional dem Quadrat der Ladung des Kernes, also ein Effekt zweiter Ordnung ist, mit abnehmendem Streuwinkel sehr schnell gegen Null geht und bei zunehmender Geschwindigkeit wächst*. Die Größenordnung des Effektes berechnet sich nach Mott für Uran, eine etwa bei $0{,}75\,c$ liegende Geschwindigkeit der Elektronen und zweimalige Streuung unter je 90^0 zu etwa 90%, d. h. es wird (vgl. Fig. 1) in der Richtung *I* etwa zwanzigmal so viel gestreut wie in *II*!

Nachdem bereits ältere Versuche (so zuerst wohl von Cox) zur Auffindung eines derartigen Effektes ergebnislos geblieben waren, beanspruchte Rupp**, einen derartigen Effekt gefunden zu haben. Rupp selber meinte, daß seine Versuche im Einklang mit den Mottschen Rechnungen stünden, ja er führte sogar einen zahlenmäßigen Vergleich zwischen seinen Resultaten und der Mottschen Theorie aus. Diese Auffassung scheint uns aus mehreren Gründen unhaltbar.

Die Ruppsche Versuchsanordnung bestand darin, daß ein Elektronenbündel unter streifender Inzidenz an zwei Metallspiegeln hintereinander reflektiert und die reflektierte Intensität gemessen wurde, wobei Rupp

* Diese letzte Behauptung ist nicht streng richtig, da in der Nähe der Lichtgeschwindigkeit, soweit die bisher betrachtete Näherung reicht, ein Maximum auftritt. Doch ist diese Unterscheidung für unsere Zwecke belanglos.

** E. Rupp, ZS. f. Phys. **61**, 168, 1930.

den zweiten „Spiegel" sich um eine Achse, die dem auf ihn auftreffenden Elektronenstrahl parallel lag, drehen ließ. Er erhielt bei zwei um 180° auseinanderliegenden Orientierungen des zweiten „Spiegels" ein Maximum und ein Minimum der reflektierten Intensität, sofern die Ordnungszahl groß genug war (Au); der Effekt wuchs mit steigender Geschwindigkeit der Elektronen. Er war bei 100 Volt unbeobachtbar, trat bei 40000 Volt bereits auf und war bei 80000 Volt deutlich festzustellen (von der Größenordnung 15%). Rupp verwendete eine von Mott* gegebene Formel für den zu erwartenden Intensitätsunterschied und behauptete, angenäherte Übereinstimmung gefunden zu haben.

Wie bereits erwähnt, scheint uns diese Argumentation inkorrekt. Zunächst hatte Rupp übersehen, daß die Mottsche Formel zweimalige Reflexion unter 90° und nicht unter fast streifender Inzidenz (Glanzwinkel 20′) voraussetzt. Bei so kleinen Streuwinkeln würde die Größenordnung nach der Mottschen Rechnung um eine Reihe von Zehnerpotenzen kleiner zu erwarten sein. Zweitens sind die Grundlagen der Mottschen Theorie auf die Ruppsche Versuchsanordnung nicht anwendbar. Es handelt sich bei Rupp um eine *reguläre Reflexion*, während bei Mott Streuung an einem isolierten Kern behandelt wurde. Die beiden Fälle liefern, wie wir weiter unten zeigen werden, qualitativ verschiedene Resultate.

Theoretische Untersuchungen** hatten gezeigt, daß bei der Reflexion einer Diracschen Elektronenwelle an einem *Potentialsprung* keine Polarisation zu erwarten ist. Dies heißt, daß der Reflexionskoeffizient von dem Verhältnis A_4/A_3 unabhängig ist. Diese Rechnungen gelten streng; besonders in der Arbeit von Alexandrow ist dieser Fall in großer Ausführlichkeit behandelt. Danach wäre im Ruppschen Falle überhaupt keine Polarisation zu erwarten. Doch ist diese Behauptung nicht völlig zwingend, da das gewählte Modell (einfache Potentialschwelle) für einen realen Einkristall vielleicht zu schematisch ist.

Wir behandeln in der vorliegenden Untersuchung ausführlich die Reflexion einer Diracschen Elektronenwelle an einem zweidimensionalen, ebenen Gitter. Dadurch glauben wir die Ruppschen Versuche besser zu schematisieren als mit der einfachen Annahme des Potentialsprunges. Auch handelt es sich bei den Ruppschen Versuchen *bestimmt nicht* um Reflexionen an einem dreidimensionalen Gitter (Laueinterferenzen). Denn die starke Reflexion nach dem Reflexionsgesetz trat bei allen möglichen

* l. c.

** Vgl. etwa W. Alexandrow, ZS. f. Phys. **60**, 387, 1930.

Geschwindigkeiten in etwa gleicher Intensität auf, was darauf schließen läßt, daß wir es hier nicht mit einem Raumgittereffekt zu tun haben. Hingegen scheint es uns wesentlich, mindestens formal in dem Ansatz für das Gitterpotential zu berücksichtigen, daß die Kräfte in einer nicht näher zu bestimmenden Art senkrecht zur Gitterebene hinauswirken.

Wir bringen in § 2 die allgemeine Bedingung für das Auftreten bzw. Nichtauftreten von Polarisation bei der Reflexion. In § 3 diskutieren wir, ohne detaillierte Rechnung, einen von Prof. Pauli gesprächsweise zur Behandlung vorgeschlagenen Fall, der deutlich die Unterschiede zwischen Streuung am Einzelkern und am Gitter erkennen läßt. § 4 bringt die Integration der Diracschen Gleichungen für den allgemeinen Fall eines Plangitters bis auf Glieder zweiter Ordnung, die für die Behandlung von Polarisationserscheinungen notwendig sind. § 5 enthält dann eine Diskussion der gewonnenen Formeln. Eine Zusammenfassung der Resultate findet sich am Kopfe der Arbeit.

§ 2. Die Polarisationsbedingung. Wir legen der Behandlung die Diracschen Gleichungen des Spinelektrons in der zuerst von Darwin gewählten Spezialisierung der Operatoren α_i zugrunde:

$$\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{e}{c}V\right)\psi_1 + (p_1 - ip_2)\,\psi_4 + p_3\,\psi_3 = 0, \tag{2a}$$

$$\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{e}{c}V\right)\psi_2 + (p_1 + ip_2)\,\psi_3 - p_3\,\psi_4 = 0, \tag{2b}$$

$$\left(\frac{W}{c} - mc + \frac{e}{c}V\right)\psi_3 + (p_1 + ip_2)\,\psi_2 + p_3\,\psi_1 = 0, \tag{2c}$$

$$\left(\frac{W}{c} - mc + \frac{e}{c}V\right)\psi_4 + (p_1 + ip_2)\,\psi_1 - p_3\,\psi_2 = 0. \tag{2d}$$

Die Symbole bedürfen wohl keiner weiteren Erklärung. Da die Beobachtung der gestreuten und reflektierten Welle immer im kräftefreien Raum an Elektronen bestimmter Geschwindigkeitsrichtung erfolgt, können wir in diesen Gebieten annehmen, daß wir es mit ebenen Wellen zu tun haben. Kennt man dann zwei der Funktionen etwa in der Gestalt

$$\psi_3 = A_3 e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1 x + p_2 y + p_3 z)}, \tag{3a}$$

$$\psi_4 = A_4 e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1 x + p_2 y + p_3 z)}, \tag{3b}$$

so sind dadurch die anderen ψ_1, ψ_2 ohne weitere Integration gegeben. Darauf beruht auch die Festlegung des Polarisationsvektors durch A_4/A_3. Die Amplituden der gestreuten bzw. der reflektierten Welle A_3' bzw. A_4'

sind dann im allgemeinen lineare Funktionen der A_3, A_4 auf Grund von (2) und der Grenzbedingungen. Es gelte etwa

$$A_3' = \alpha A_3 + \beta A_4, \tag{4a}$$

$$A_4' = \gamma A_3 + \delta A_4, \tag{4b}$$

worin die Koeffizienten der A noch Funktionen der Impulse, der Kraftkomponenten usw. sein können. Die Intensität der reflektierten Welle ist dann bekanntlich durch einen Ausdruck von der Gestalt

$$\sum_i A_i' A_i'^* \tag{5}$$

gegeben. Da sich die A_1', A_2' aus den A_3', A_4' so berechnen, wie früher die A_1, A_2 aus den A_3, A_4, so brauchen wir uns auch bei der reflektierten Welle nur um die A_3', A_4' zu kümmern. Polarisation tritt nun *dann nicht* ein, wenn der Reflexionskoeffizient, also im wesentlichen das Verhältnis

$$\frac{A_3' A_3'^* + A_4' A_4'^*}{A_3 A_3^* + A_4 A_4^*} = \frac{J'}{J}$$

von dem Verhältnis der A_4/A_3 bei konstant gehaltenem Nenner unabhängig ist. Nun lautet der Ausdruck für J' in den alten Größen A:

$$\begin{aligned} A_3' A_3'^* + A_4' A_4'^* = {} & (\alpha\alpha^* + \gamma\gamma^*) A_3 A_3^* + (\beta\beta^* + \delta\delta^*) A_4 A_4^* \\ & + \alpha\beta^* A_3 A_4^* + \alpha^*\beta A_3^* A_4 + \gamma\delta^* A_3 A_4^* + \gamma^*\delta A_3^* A_4. \end{aligned} \tag{6}$$

Daraus ergibt sich als Bedingung für die Abwesenheit der Polarisation die „Orthogonalitätsbedingung" der Koeffizienten:

$$\alpha^* = \delta, \tag{7a}$$

$$\beta^* = -\gamma. \tag{7b}$$

Mit Hilfe von (7) kann man jeweils rasch prüfen, ob bei dem betrachteten Prozeß Polarisation eintritt.

§ 3. Polarisationseffekte superponieren sich nicht. Da wir die Streuung an einem einzelnen Kern dank der Mottschen Arbeit theoretisch beherrschen, läge der Gedanke nahe, bei passender Verfügung über die elementaren Streuzentren die auftretenden Polarisationserscheinungen im Kristall einfach durch Superposition zu bestimmen. Man könnte so vielleicht wenigstens größenordnungsmäßig Aufschluß darüber erhalten, ob ein derartig großer Polarisationseffekt auch bei so kleinen Reflexionswinkeln überhaupt noch möglich ist. Es hat so gesprächsweise Prof. Pauli auf die Möglichkeit hingewiesen, daß sich der Polarisationseffekt bei der Reflexion *dann* einfach durch Superposition gewinnen läßt, wenn die Potentialfelder der einzelnen Streuzentren sich praktisch nicht mehr übergreifen. Daß

aber dieser vereinfachte Weg nicht gangbar ist, können wir, ohne die Rechnung für das Diracsche Gleichungssystem hier explizit anzuführen, an der Wellengleichung für ein ψ illustrieren. Sei etwa die Wellengleichung von der Gestalt:

$$D(\psi) + \sum \lambda V_i \psi + \sum_i \lambda^2 S_i \psi = 0. \tag{8}$$

Darin bedeutet V_i das Störungspotential eines Zentrums, S_i den von diesem einen Zentrum herrührenden Beitrag der Spinkräfte, der zur Polarisation führt. Bei Anwesenheit *eines* Streuzentrums sei die Gleichung (8) gelöst und es sei angenommen, daß wir dann eine Polarisation in den Gliedern zweiter Ordnung erhalten hätten. Weiter sei angenommen, daß die einzelnen Streuzentren soweit voneinander angeordnet sind, daß die einzelnen Potentiale V_i sich im Sinne des Paulischen Vorschlages nicht mehr übergreifen. Die Durchführung der Störungsrechnung liefert dann als Störung erster Ordnung in λ einen Ausdruck von der Gestalt:

$$\psi^1 = \lambda \sum_i \psi_i^1. \tag{9}$$

Der wesentliche Punkt in der Überlegung besteht nun in folgendem: Ein Summand in (9) würde etwa einer *Kugelwelle* entsprechen, während die ganze Summe (9), wie ja die Tatsache einer regulären Reflexion beweist, sich zu einer *ebenen Welle* zusammensetzt†. Berechnen wir dann die Glieder zweiter Ordnung, so werden sie etwa folgendermaßen aussehen:

$$\psi^2 = \lambda^2 \sum_i \int \psi^{1*} S_i \psi^1 \, d\tau. \tag{10}$$

Es werden in der Störungsfunktion zweiter Ordnung zwar wegen der erwähnten Bedingung für die Potentiale die doppelten Produkte $V_l V_m$ wegfallen. Trotzdem wird der Polarisationsbeitrag von den Spinkräften grundlegend geändert sein, da die Welle erster Ordnung, die jetzt durch die Spinwelle gestört wird, keine Kugelwelle, sondern eine ebene Welle geworden ist.

Eine analoge Überlegung überträgt sich nun fast wörtlich auf das Diracsche Gleichungssystem. Es ist also *nicht* möglich, selbst bei so stark vereinfachenden Annahmen über das Gitterpotential Polarisationsverhältnisse bei der Reflexion durch Superposition der Einzeleffekte zu gewinnen. Dabei bleibt es natürlich möglich, daß bei größeren Einfallswinkeln der Elektronenwelle, bei denen sich eine reguläre Reflexion nicht mehr ausbildet, sondern im wesentlichen diffuse Reflexion eintritt, die hier gebrachten Überlegungen anwendbar sind.

† Dies gilt wenigstens in jeder Entfernung vom Streuzentrum, die von der Größenordnung einiger Wellenlängen ist.

§ 4. Die Reflexion am ebenen Gitter. Das ebene Gitter werde durch ein Potential von der Gestalt

$$V = \sum_{\tau_1, \tau_2} C_{\tau_1, \tau_2}(z)\, e^{2\pi i\left(\frac{\tau_1 x}{d_1} + \frac{\tau_2 y}{d_2}\right)} \tag{11}$$

dargestellt. Als Gitternormale wählen wir die Z-Achse. Es sind dann die Fourierkoeffizienten $C_{\tau_1, \tau_2}(z)$ nicht näher spezifizierte Funktionen von Z, die für einigermaßen merkliche Werte von Z rasch gegen Null gehen und nur für $z = 0$ merklich von Null verschieden sind. Wir setzen diesen Ausdruck für das Potential in (2 a) bis (2 d) ein und integrieren die Gleichungen durch ein Störungsverfahren. Zu dem Zwecke setzen wir an:

$$\psi_i = \psi_i^0 + \chi_i + \varphi_i. \tag{12}$$

Die ungestörte Welle sei von der Gestalt

$$\psi_3^0 = A_3\, e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1 x + p_2 y + p_3 z)} = A_3 E, \tag{13a}$$

$$\psi_4^0 = A_4\, e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1 x + p_2 y + p_3 z)} = A_4 E. \tag{13b}$$

Daraus bestimmt sich dann:

$$\psi_1^0 = A_1 E, \quad -A_1 = \frac{A_3 p_3 + A_4 (p_1 - i p_2)}{W/c + mc}, \tag{13c}$$

$$\psi_2^0 = A_2 E, \quad -A_2 = \frac{A_3 (p_1 + i p_2) - A_4 p_3}{W/c + mc}. \tag{13d}$$

Dann lauten die Gleichungen für die χ_i:

$$\left(\frac{W}{c} + mc\right)\chi_1 + (p_1' - i p_2')\chi_4 + p_3' \chi_3 = -\frac{e}{c} V A_1 E \tag{14a}$$

und drei analoge Gleichungen entsprechend (2 a) bis (2 d) und (11). Wir greifen eines der Fourierglieder in (11) heraus, integrieren die Gleichungen (14) und erhalten dann den vollständigen Ausdruck für χ_i durch Summation über die verschiedenen Koeffizienten C_{τ_1, τ_2}. Setzen wir

$$\chi_i^{\tau_1, \tau_2} = B^i_{\tau_1, \tau_2}(z)\, e^{2\pi i\left\{x\left(\frac{\tau_1}{d_1} + \frac{p_1}{h}\right) + y\left(\frac{\tau_2}{d_2} + \frac{p_2}{h}\right)\right\}},$$

so ergibt sich für $B^i_{\tau_1, \tau_2}(z)$ das System von Gleichungen:

$$\left(\frac{W}{c} + mc\right) B^1_{\tau_1, \tau_2} + (p_1' - i p_2') B^4_{\tau_1, \tau_2} - \frac{ih}{2\pi}\frac{d}{dz} B^3_{\tau_1, \tau_2}(z)' + e^{i p_3 z} C_{\tau_1, \tau_2}(z) A_1 = 0 \tag{15a}$$

und drei analoge Gleichungen. Die Größen p_1', p_0' sind dabei, wie üblich, Abkürzungen für die durch das Gitter modifizierten Impulskomponenten:

$$p_1' = p_1 + \frac{\tau_1 h}{d}.$$

In genügender Entfernung vom Gitter werden wir es wieder mit ebenen Wellen zu tun haben. Unelastische Stöße der Elektronen vernachlässigen wir hier vollkommen, obwohl sie wahrscheinlich in Wirklichkeit eine beträchtliche Rolle spielen werden, doch besitzen wir kein rationelles Mittel, um ihnen hier Rechnung zu tragen.

Wir führen nun die Abkürzung

$$p_3'^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 - p_1'^2 - p_2'^2 \tag{16}$$

ein und eliminieren aus (15) in bekannter Weise die Größen $B^1_{\tau_1,\tau_2}$, $B^2_{\tau_1,\tau_2}$, um wieder Gleichungen für B^3, B^4 allein zu erhalten. So ergibt sich für $B^3_{\tau_1,\tau_2}$ der Ausdruck

$$\frac{d^2 B^3_{\tau_1,\tau_2}}{dz^2} + p_3'^2 B^3_{\tau_1,\tau_2} = -\Big\{\frac{ih}{2\pi}\frac{d}{dz}(e^{ip_3 z} C_{\tau_1,\tau_2} A_1)$$

$$- A_2 (p_1 - i p_2) C_{\tau_1,\tau_2} e^{ip_3 z} + A_3 \Big[\frac{W}{c} + mc\Big] e^{ip_3 z} C_{\tau_1,\tau_2}\Big\} \tag{17a}$$

und eine analoge Gleichung für $B^4_{\tau_1,\tau_2}(z)$. Beide Gleichungen sind vom Typus der erzwungenen Schwingung eines harmonischen Oszillators, auf den zu Beginn der Zeit z Kräfte gewirkt haben und für dessen Verhalten für große z wir uns interessieren. Wir erhalten dann als allgemeine Lösung nach der bekannten Methode der Variation der Konstanten nach einigen Umformungen:

$$-B^3_{\tau_1,\tau_2}(z) = \frac{e^{ip_3' z}}{2ip_3'}\int_{z_1}^{z}\Big\{\frac{ihA_1}{2\pi}\frac{d}{dz}(C_{\tau_1,\tau_2} e^{ip_3 z}) - (p_1 - ip_2) A_2 e^{ip_3 z} C_{\tau_1,\tau_2}$$

$$+ \Big(\frac{W}{c} + mc\Big) e^{ip_3 z} A_3 C_{\tau_1,\tau_2}\Big\} e^{-ip_3' z} dz$$

$$- \frac{e^{-ip_3' z}}{2ip_3'}\int_{z_2}^{z} e^{ip_3' z} dz \Big\{\frac{ihA_1}{2\pi}\frac{d}{dz}(e^{ip_3 z} C_{\tau_1,\tau_2})$$

$$- (p_1 - ip_2) A_2 e^{ip_3 z} C_{\tau_1,\tau_2} + \Big(\frac{W}{c} + mc\Big) e^{ip_3 z} A_3 C_{\tau_1,\tau_2}\Big\}. \tag{18}$$

(z_1, z_2 = Integrationskonstante). Nun interessieren wir uns lediglich für das Verhalten auf der einen Seite des Gitters, also für positive z. Dort dürfen nur *auslaufende* Wellen auftreten. Dadurch werden die Integrationskonstanten in den Integralausdrücken (18) festgelegt. Für große Werte von z, d. h. also praktisch für jede meßbare Entfernung vom Gitter, ver-

schwindet das zweite Integral und wir erhalten schließlich den asymptotischen Ausdruck

$$-B^3_{\tau_1,\tau_2} = \frac{e^{ip_3' z}}{2ip_3'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{ihA_1}{2\pi} \frac{d}{dz} (C_{\tau_1,\tau_2} e^{ip_3 z}) - (p_1 - ip_2) A_2 e^{ip_3 z} C_{\tau_1,\tau_2} + \left(\frac{W}{c} + mc\right) e^{ip_3 z} A_3 C_{\tau_1,\tau_2} \right\} e^{-ip_3' z} dz \qquad (19a)$$

und eine analoge Gleichung für $B^4_{\tau_1,\tau_2}$.

Die Ausdrücke (19) können noch nicht zur Bestimmung der Polarisationsverhältnisse verwendet werden, da in ihnen noch die Größen A_1, A_2 stecken, die wir durch A_3, A_4 ersetzen müssen. Setzen wir nun für A_1, A_2 die Ausdrücke (13c) und (13d) ein, so erhalten wir nach einigen Umformungen:

$$B^3_{\tau_1,\tau_2} = -\frac{1}{2ir} \left\{ \left(\frac{W}{c} + mc\right) A_3 + \frac{A_4}{W/c + mc} [p_3'(p_1 - ip_2) - p_3(p_1' - ip_2')] + \frac{A_3}{W/c + mc} [p_3 p_3' + (p_1 + ip_2)(p_1' - ip_2')] \right\} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{\tau_1,\tau_2} e^{iz(p_3 - p_3')} dz, \qquad (20a)$$

$$B^4_{\tau_1,\tau_2} = -\frac{1}{2ir} \int_{-\infty}^{+\infty} dz C_{\tau_1,\tau_2} e^{iz(p_3 - p_3')} \left\{ A_4 \left(\frac{W}{c} + mc\right) + \frac{A_4}{W/c + mc} [(p_1 - ip_2) \cdot (p_1' + ip_2') + p_3 p_3'] + \frac{A_3}{W/c + mc} [(p_1 + ip_2)(p_1' - ip_2') + p_3 p_3'] \right\}. \qquad (20b)$$

Bei der Reflexion am Gitter tritt, wie zu erwarten war, in der Richtung eines jeden Gitterspektrums von der Ordnung τ_1, τ_2 eine reflektierte Welle auf. Die Impulskomponenten p_i' genügen dabei der Bedingung

$$p_1'^2 + p_2'^2 + p_3'^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2, \qquad (21)$$

in der sich die Abwesenheit unelastischer Stöße ausdrückt (Konstanz der Energie).

Im besonderen interessiert uns zum Vergleich mit den Ruppschen Versuchen das nullte Gitterspektrum (direkte Reflexion). Hierzu müssen wir in (20) für C_{τ_1,τ_2} C_{00} einsetzen. C_{00} entspricht dem mittleren Gitterpotential. Die Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ lassen sich aus (20a) und (20b) leicht ablesen. Man sieht sofort, daß die Bedingung (7a) und (7b) erfüllt ist, also keine Polarisation in erster Ordnung auftritt.

Wir berechnen nun die Reflexionswelle zweiter Ordnung. Zu diesem Zwecke haben wir wieder (14) zu verwenden. Im besonderen wollen wir jetzt nur jene Welle berechnen, die der *direkten Reflexion* (nulltes Gitterspektrum) entspricht. Die einzelnen Beiträge zu dieser Welle kommen folgendermaßen zustande.

Es sei etwa

$$B^3_{\tau_1,\tau_2} e^{i(p'_1 x + p'_2 y)}$$

eine Komponente von χ_3, die in erster Ordnung eine Abbeugung in das Spektrum der Ordnung τ_1, τ_2 erhalten hat. Setzen wir diese Größe $\chi_3^{\tau_1,\tau_2}$ in (14) ein, so erhalten wir eine Welle in der Richtung direkter Reflexion, wenn wir auf $\chi_3^{\tau_1,\tau_2}$ den Term des Potentials von der Gestalt

$$e^{-2\pi i\left(\frac{\tau_1 x}{d_1} + \frac{\tau_2 x}{d_2}\right)}$$

wirken lassen. Alle anderen Terme des Potentials würden Beugung in anderer Richtung ergeben, die uns hier nicht interessiert. Wir haben immer die Glieder χ_{τ_1,τ_2} mit den Koeffizienten des Potentials $C_{-\tau_1,-\tau_2}$ in (14) zusammenzufassen und dann über alle Indizes τ_1, τ_2 zu summieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß wegen der Realität des Potentials immer die Bedingung

$$C_{\tau_1,\tau_2} = C^*_{-\tau_1,-\tau_2} \tag{22}$$

besteht. Die Eigenfunktionen zweiter Ordnung φ_i setzen sich so aus einer Reihe unabhängig zu berechnender Summanden zusammen. Durch eine Rechnung, die der für die Größen $\chi_i^{\tau_1,\tau_2}$ *vollkommen analog* verläuft, erhalten wir wieder für den asymptotischen Wert der einzelnen Summanden von φ_i die den Ausdrücken (19) mit einem unten zu besprechenden Unterschied äquivalenten Formeln:

$$-\varphi_3 = \sum_{\tau_1}\sum_{\tau_2} \frac{e^{ip_3 z}}{2ip_3}\int_{-\infty}^{\infty}\Big\{\frac{ih}{2\pi}\frac{d}{dz}\left(C_{-\tau_1,-\tau_2}B^1_{\tau_1,\tau_2}\right)$$

$$-(p'_1 - ip'_2)\,C_{-\tau_1,-\tau_2}B^2_{\tau_1,\tau_2} + \left(\frac{W}{c} + mc\right)C_{-\tau_1,-\tau_2}B^3_{\tau_1,\tau_2}\Big\}e^{-ip_3 z}dz \tag{23a}$$

und analoge für die anderen φ_i. Der Unterschied gegenüber (19) besteht darin, daß jetzt der z-Faktor der ungestörten Welle nicht mehr durch $e^{ip_3 z}$, sondern durch

$$B_{\tau_1,\tau_2}(z)$$

gegeben ist. Dieser Punkt ist aber gerade für die Möglichkeit von Polarisationserscheinungen von entscheidender Wichtigkeit.

Aus (19) berechnen sich dann auch die anderen Komponenten, die wir der schleppenden Ausdrücke wegen nicht explizit angeben.

§ 5. Diskussion der Resultate. Einen einfachen Ausdruck für die Glieder zweiter Ordnung erhält man, indem man — unberechtigterweise — die B_{τ_1, τ_2} überall durch ihre asymptotischen Werte ersetzt. Dann läßt sich die in (23a) angedeutete Summation über alle τ_1, τ_2 durchführen und wir erhalten so

$$\varphi_i \sim \sum_{\tau_1} \sum_{\tau_2} C_{\tau_1, \tau_2} C_{-\tau_1, -\tau_2}.$$

Wegen der Bedingung (22) ergibt sich, daß die Intensität in der Richtung direkter Reflexion proportional

$$\overline{V}^2 = \sum \sum C_{\tau_1 \tau_2} C_{-\tau_1, -\tau_2}$$

wird. Obwohl wir es also hier mit Gliedern zweiter Ordnung zu tun haben, kann doch dieser Beitrag gegenüber denen erster Ordnung eine beträchtliche Rolle spielen, ja sogar überwiegen. Dies kommt folgendermaßen zustande: Für schnelle Elektronen ist das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Welle in erster Ordnung bekanntlich roh geschätzt* von der Größenordnung

$$\overline{V}/mc^2,$$

das Verhältnis der Glieder zweiter Ordnung aber nicht mehr

$$\overline{V}^2/m^2c^4,$$

sondern vielmehr

$$\overline{V^2}/m^2c^4.$$

Nun gilt allgemein

$$\overline{V^2} > \overline{V}^2,$$

und besonders für Elemente hoher Ordnungszahl wird

$$\overline{V^2} \gg \overline{V}^2.$$

Die Größe $\overline{V^2}$ ist ihrerseits wieder dem Quadrat der Ordnungszahl Z proportional.

Solange wir B_{τ_1, τ_2} überall durch seinen asymptotischen Wert ersetzen, tritt aber auch in zweiter Ordnung keine Polarisation auf**. Es werden nämlich in diesem Falle wegen der Realitätsbedingung alle Koeffizienten der

* Wir sehen für diese Zwecke von der Winkelabhängigkeit ab.

** Dies scheint uns auch der wesentliche Grund zu sein, warum bei der Reflexion an der Potentialschwelle keine Polarisation gefunden wird, denn bei ihr haben wir es ja dank der Grenzbedingungen immer nur mit ebenen Wellen, die dem asymptotischen Wert entsprechen, zu tun.

Glieder zweiter Ordnung reell, so daß wir beim Einsetzen der Beziehung (13c, d) *wieder die Bedingung* (7) *für die Abwesenheit der Polarisation feststellen können.*

Doch ist dieser Ersatz der Größe B_{τ_1,τ_2} durch ihre asymptotischen Ausdrücke in der Umgebung des Gitters sicher nicht gerechtfertigt. Zwar wird hierdurch wohl die Größenordnung der Glieder zweiter Ordnung nicht sehr geändert werden, aber wohl die Phase der asymptotischen Ausdrücke. Zur Veranschaulichung betrachten wir nur ein Glied aus der Summe über τ_1, τ_2 der Glieder zweiter Ordnung. Da in der Umgebung des Gitters der Ausdruck für $B^3_{\tau_1,\tau_2}$ durch (18a) gegeben ist, wird das entsprechende Glied in (23a) im Unendlichen noch einen im allgemeinen komplexen Phasenfaktor tragen. Wir hätten dann als Welle in der Richtung direkter Reflexion die beiden Ausdrücke $\chi^i_{\tau_1,\tau_2}$ und $q^i_{\tau_1,\tau_2}$ zu summieren, doch nehmen dann z. B. die Koeffizienten α, δ die Gestalt an:

$$\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2,$$
$$\delta = \delta_1 + i\delta_2,$$

so daß die Polarisationsbedingung (7a, b) dann nicht mehr zutreffen wird.

Eine quantitative Abschätzung dieser so zu erwartenden Polarisationseffekte scheint uns aber so lange kaum möglich, als wir nicht über den Verlauf der Gitterkräfte an der Oberfläche des Kristalls einigermaßen informiert sind und so die Beiträge der einzelnen Fourierkoeffizienten C_{τ_1,τ_2} abschätzen können. Die Kenntnis der Quadratsumme $\overline{V^2}$, die zwar die Größenordnung liefert, genügt nicht mehr für diese feineren Zwecke. Wir können also auf Grund der vorliegenden Rechnungen nicht entscheiden, ob der von Rupp beobachtete Polarisationseffekt quantitativ mit der Theorie übereinstimmt. Das Anwachsen mit größerer Ordnungszahl folgt, wie wir hier gesehen haben, aus dem allgemeinen Modell.

Größere Aussicht in quantitativer Beziehung verspricht die Behandlung eines Problems, das mit den Ruppschen Versuchen nichts direkt zu tun hat. Wir meinen damit die Frage des Auftretens der Polarisation bei der Reflexion von Elektronen am Raumgitter (Laueinterferenzen). Der Verfasser beabsichtigt, in einer späteren Note diese Frage näher zu untersuchen.

Anmerkung bei der Korrektur. Der Verfasser verdankt Herrn Professor Breit den Hinweis auf eine von ihm übersehene Arbeit von C. G. Darwin*,

* C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A), **120**, 631, 1928.

in der das Problem der Beugung des Spinelektrons in einem *einfachperiodischen* Flächengitter ($C_{\tau_1, \tau_2} = 0$ unter $C_{\pm 1, 0}$) *in erster Näherung* ähnlich der vorliegenden Arbeit behandelt wurde. Die hier aus physikalischen Überlegungen gewonnene „Polarisationsbedingung" (7a), (7b) wird von Darwin durch eine mathematisch sehr elegante Betrachtung allgemeiner stereographischer Projektionen in der komplexen Ebene der A_3, A_4 bzw. A_3', A_4' gewonnen. In erster Näherung stimmen die Resultate der beiden Arbeiten natürlich überein; eine Betrachtung des Einflusses der zweiten Näherung findet sich bei Darwin nicht; auch könnte diese bei seinen zu speziellen Annahmen über die Fourierkoeffizienten $C_{\tau_1 \tau_2}$ (vgl. unseren § 5) numerisch keinen wesentlichen Beitrag liefern.

Experimentelle Beiträge zur Radiometerfrage.

(Ergänzung und Schluß.)

Von **E. Brüche** in Berlin und **W. Littwin** in Danzig.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930.)

Die erste (vorläufige) Veröffentlichung über Messungen mit einem Einplatten-Radiometer wird durch Mitteilung weiteren Materials ergänzt und zum Abschluß gebracht. Es werden Ergebnisse über den Einfluß der verschiedenen Gase, der Wandabstände, der Beschaffenheit des Flügels usw. erzielt und eine einfache, allgemeine Gleichung der Radiometerkurve angegeben. Die Resultate sind im einzelnen in der Zusammenfassung auf S. 360 zusammengestellt.

1. Vorbemerkung.

Von Herbst 1926 bis Winter 1927/28 hatten wir im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig eine eingehende Radiometeruntersuchung durchgeführt, die bisher nur in einem Auszug als „vorläufige Mitteilung" veröffentlicht wurde*. Seit dieser Mitteilung sind ausführliche Arbeiten über den Radiometereffekt von Schmudde**, von Martin*** und Knudsen**** erschienen, die in der Art der Durchführung der unsrigen nahestehen. Außerdem hat Hettner† einen Überblick über die gesamte Kenntnis gegeben, in dem jedoch eine neuere Arbeit von Bleibaum†† nur anhangsweise, die später erschienenen Arbeiten von Brüche-Littwin, Martin und Knudsen nicht berücksichtigt sind. So scheint es uns zwar einerseits zweckmäßig zu sein, auch unser gesamtes Material für eine allgemeine Diskussion zugänglich zu machen, andererseits jedoch überflüssig, eine ins Einzelne gehende Darstellung, wie sie ursprünglich geplant war, durchzuführen. Wir schreiben daher keine „ausführliche Mitteilung" zu der „vorläufigen Mitteilung", sondern ergänzen letztere, indem wir sie als „ersten Teil"††† benutzen. Trotzdem wollen wir ver-

---

* E. Brüche u. W. Littwin, ZS. f. Phys. **52**, 318–333, 1928.

** R. Schmudde, ebenda **53**, 331, 1929.

*** A. E. Martin, Phil. Mag. **9**, 97, 1930.

**** M. Knudsen, Ann. d. Phys. **6**, 129, 1930.

† G. Hettner, Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 209, 1928.

†† J. Bleibaum, ZS. f. Phys. **49**, 590, 1928.

††† Es seien an dieser Stelle einige Druckfehler in der „vorläufigen Mitteilung" richtiggestellt: S. 325 soll es in der Unterschrift der Fig. 5 heißen: „bei kleinem Druck"; S. 329 fehlt in Anm. 2 im ersten Gliede unter der Wurzel der Exponent n. Die Abszissenteilung in Fig. 8b rechts auf S. 330 muß lauten: $^1/_{100}$, $^5/_{100} = {}^1/_{20}$, $^{10}/_{100} = {}^1/_{10}$. Schließlich enthält die Tabelle auf S. 333 Druckfehler, weswegen wir sie auf S. 347 dieser Arbeit wiederholt haben.

suchen, auch diesen „zweiten Teil" für sich abgeschlossen zu gestalten, was naturgemäß einige Wiederholungen bedingt. Daß die ergänzende Veröffentlichung erst jetzt erscheint, hat seinen Grund im folgenden. Es schien uns notwendig, einen Fehler, auf den wir in Abschnitt 3 genauer eingehen werden, durch Versuche zahlenmäßig abzuschätzen. Diese Versuche sind jetzt im Forschungsinstitut der AEG durchgeführt worden.

Unsere Untersuchung wurde in der Anschauung begonnen, daß Vereinfachung der Versuchsbedingungen und Variationen der Untersuchungsgase zu übersichtlichen Gesetzmäßigkeiten über den Radiometereffekt führen müsse. Wenn wir auch keine Präzisionsmessungen durchgeführt haben und daher auch unsere Ergebnisse in ihren Einzelheiten nicht als ganz quantitativ zu betrachten sind, so lassen die Resultate doch einfache Zusammenhänge erkennen, was uns die Richtigkeit des Ausgangsgedankens und die Eignung der gewählten Apparatur zu beweisen scheint.

2. *Prinzipielles über die Apparatur.*

Das Schema unseres Meßradiometers, bei dem es uns auf definierte geometrische und thermische Verhältnisse ankam, ist nochmals* in Fig. 1 dargestellt. Unser Instrument gehörte zur Gruppe der „Einplattenradiometer im Wärmestrom". Seine Hauptteile waren: 1. die Anordnung zur Erzeugung des Wärmestromes und 2. der (darinhängende) Meßflügel mit der Torsionseinrichtung zur Messung der Radiometerkraft.

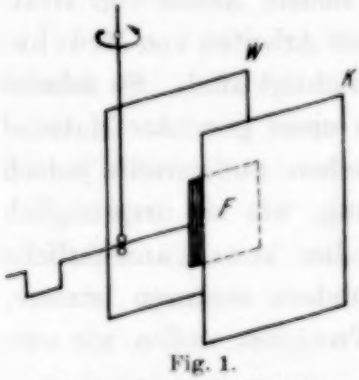


Fig. 1.
Schema des Meßradiometers.

Die Anordnung zur Erzeugung des Wärmestromes bestand aus den parallelen Platinfolien W und K (0,01 mm dick)**. Durch die Folie W wurde elektrischer Strom von 1 bis 2,5 A geschickt, wobei — je nach Art und Druck des umgebenden Gases — eine Temperaturerhöhung der Folie von z. B. 30° C gegenüber der Umgebung erzielt wurde. Durch die direkte Heizung der Folie blieb die insgesamt erzeugte Wärmemenge relativ klein, so daß eine unnötige Erwärmung des Gases und der Apparaturteile vermieden wurde. Deswegen schien uns zunächst die Annahme berechtigt,

* Über Einzelheiten der Apparatur vergleiche man den Teil 1, in dem auf S. 320/21 eine genauere Beschreibung an Hand einer Photographie gegeben wurde.

** Über diese Anordnung vgl. auch Fig. 4 dieser Arbeit und Fig. 1 der anschließend abgedruckten Untersuchung.

daß man die Temperatur der gegenüberliegenden Folie K mit der Zimmertemperatur identifizieren könne. Wie weit diese Annahme berechtigt ist, wird in Abschnitt 3 diskutiert werden.

Der Meßflügel F bestand aus einem kleinen Platinblech von der Größe $10 \times 10 \times 0{,}01$ mm, der an einem dünnen Hebelarm aus Platindraht befestigt war. Der Flügel hing, wie es Fig. 1 zeigt, mit seiner Fläche senkrecht zum Wärmestrom und wurde auch während der Messung durch eine magnetisch bediente Torsionseinrichtung stets in dieser Lage gehalten.

Außer bei der Wahl der Versuchsanordnung waren wir auch bei der Auswertung der unmittelbaren Messungen bestrebt, den Radiometereffekt

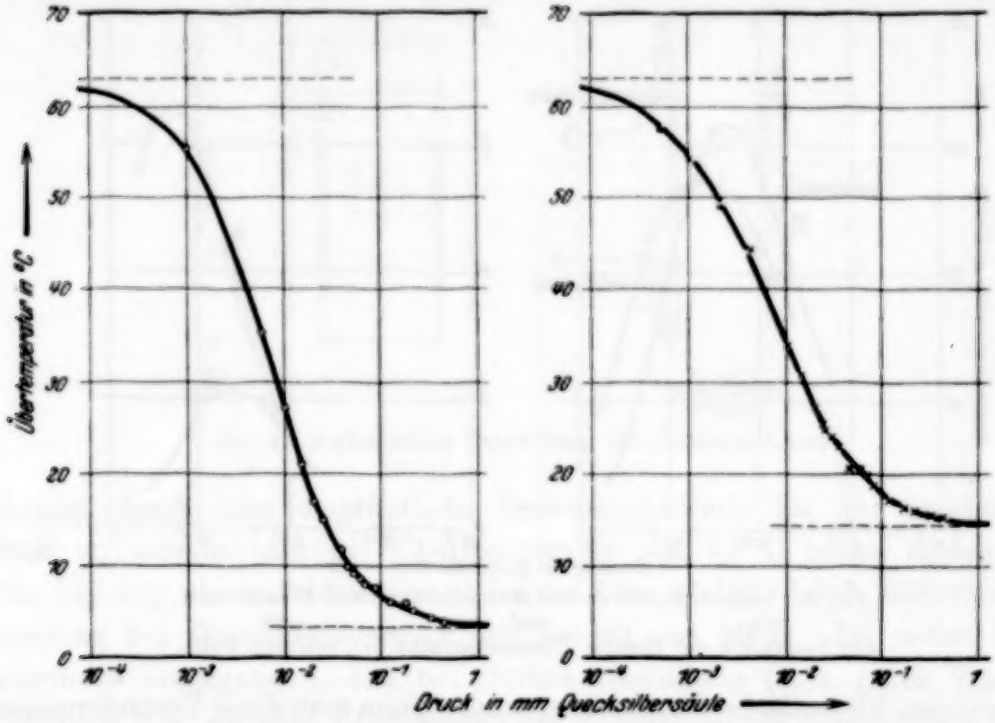


Fig. 2. Übertemperatur der warmen Folie gegenüber Zimmertemperatur bei verschiedenen Gasdrucken
in Wasserstoff in Kohlensäure
(Abstände $\overline{FK} = 2$ mm; $\overline{FW} = 2$ mm).

frei von Nebeneinflüssen zu erhalten. Es schien uns unbedingt notwendig zu sein, den Einfluß der Gaswärmeleitfähigkeit auf die Temperatur der geheizten Folie zu eliminieren.

Erhöhen wir z. B. für Wasserstoff und Kohlensäure bei 2,5 A Heizstrom den Gasdruck, so wird, wie es in den linear-logarithmischen Diagrammen der Fig. 2 dargestellt ist, wegen der druckabhängigen Wärmeleitfähigkeit die Temperaturdifferenz zwischen warmer und kalter Folie sinken. Dieses Absinken der Temperatur ist so stark, daß die Über-

temperatur (gegenüber Zimmertemperatur) von z. B. 62,5° C im Vakuum auf 3,3° C für Wasserstoff von 1 mm Druck fällt. Das Absinken der Temperatur ist außerdem für die einzelnen Gase so verschiedenartig, daß der Grenzwert der Übertemperatur bei Kohlensäure über viermal so groß — nämlich 14,4° C — bleibt. Welche Veränderungen die Elimination dieses Vorgangs bedingt, der mit den Radiometerkräften offensichtlich nichts zu tun hat, sondern gänzlich sekundärer Natur ist, zeigt Fig. 3*. Hier sind zwei direkt gemessene Radiometerkurven von Wasserstoff und Kohlensäure aufgetragen, zusammen mit denen, die unter Benutzung der Kurven von Fig. 2 auf 1° Übertemperatur (gegenüber der Zimmertemperatur)

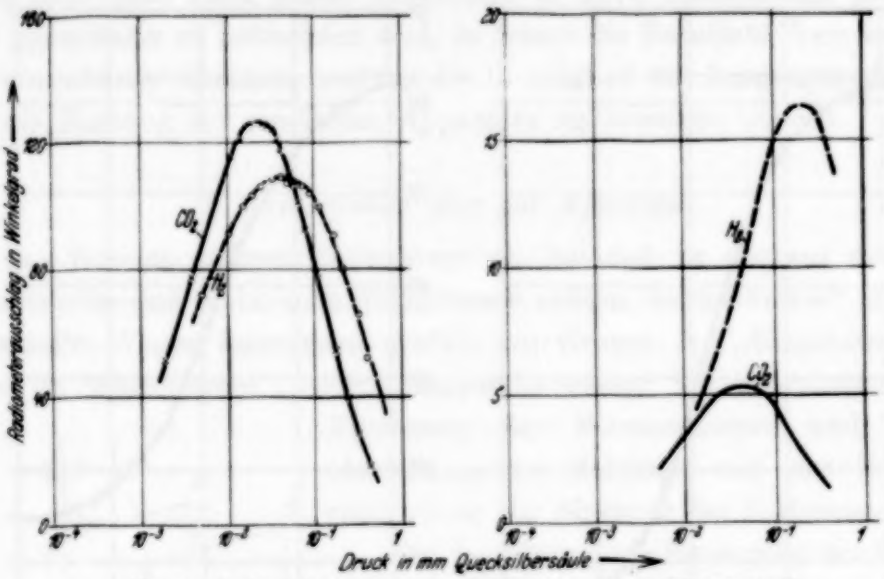


Fig. 3. Radiometerkurve von Kohlensäure- und Wasserstoff
vor und *nach*
der Reduktion auf gleiche Übertemperatur der warmen Folie.

der warmen Platinfläche umgerechnet sind. Wenn man diese Veränderungen sieht, wird man sich kaum wundern, daß es in älteren Untersuchungen nicht gelungen ist, die für den Radiometereffekt gültige einfache und sehr allgemeine Abhängigkeit von der freien Weglänge zu erhalten, von der wir in Abschnitt 5 sprechen werden.

3. Temperaturfragen.

Der Wärmestrom, in dem sich der Radiometerflügel befand, wurde — wie bereits erwähnt — durch zwei Platinwände (Folie von 0,01 mm Dicke) erzeugt, von denen die eine durch elektrische Heizung auf einer erhöhten

* Die Einzeichnung einzelner Punkte bei den reduzierten Kurven ist unterblieben, worüber man Teil I, S. 323, Anmerkung vergleiche.

Temperatur gegenüber der Umgebung gehalten wurde. Fig. 4 stellt diesen „Kondensator", dessen Wände gegen den Flügel verschiebbar waren, maßstäblich dar.

*Temperatur der warmen Wand**. Die erste Frage, die interessiert, ist die nach der Temperatur der warmen Folie. Diese Temperatur wurde aus dem Spannungsgefälle in der Folie selbst bestimmt. Zu diesem Zwecke waren zwei Meßdrähte *D* soweit von den Stromzuführungsschienen nach der Folienmitte zu entfernt angeschweißt, daß man für das Gebiet, welches gerade dem Flügel gegenüber lag, mit richtiger Temperaturmessung rechnen konnte. Gemessen wurde der Spannungsabfall, der maximal $^4/_{100}$ V

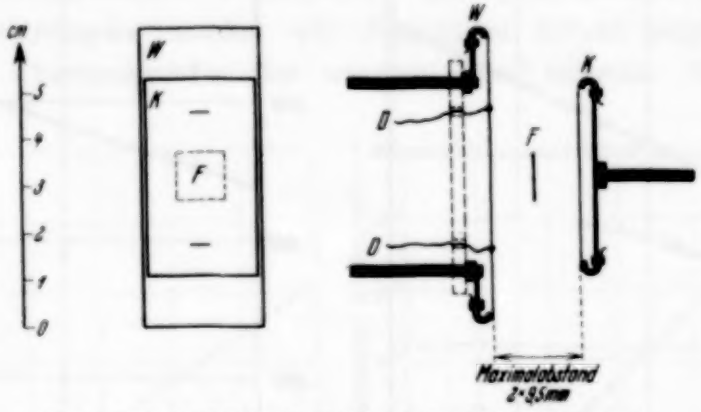


Fig. 4. Maßstäbliche Darstellung des Meßradiometers.

betrug, durch eine empfindliche Brückenschaltung bis auf hundertstel Prozent, woraus sich die Übertemperatur auf 0,1° C genau errechnete. Die Eichung dieses Widerstandsthermometers erfolgte durch Widerstandsmessung bei Zimmertemperatur und bei 60 und 90° C. Im ersten Falle wurde so vorgegangen, daß bei starker Gasfüllung (d. h. guter Wärmeableitung, also geringer Erwärmung) der Widerstand für verschiedene Heizströme gemessen wurde. Stellt man die Meßwerte, wie es Fig. 5 links zeigt, in einer Kurve dar und extrapoliert diese Kurve dann bis zum Widerstand beim Strom Null, so erhält man den Widerstand bei Zimmertemperatur. Bei *verschiedenen* Zimmertemperaturen ausgeführte Bestimmungen lieferten Widerstände, die über der Temperatur aufgetragen — vgl. Fig. 5 rechts — eine Gerade bildeten. Die Neigung dieser Geraden entsprach genau dem für physikalisch reines Platin bekannten Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Eine zur Kontrolle durchgeführte Widerstandsbestimmung bei 60° und 90° C erfolgte durch kurze Stromstöße, während die Folie

* Vgl. auch die anschließend abgedruckte Untersuchung.

in einem Ofen auf dieser Temperatur gehalten wurde. Auch diese Widerstandspunkte liegen auf derselben Geraden.

Temperatur der kalten Wand. Es wäre exakt gewesen, die Temperatur der ungeheizten Folie K gleichzeitig mit der Temperatur der geheizten, z. B. durch Thermoelement, zu messen. Das war zunächst zurückgestellt worden. Für die ersten Versuche nahmen wir an, daß die Temperaturerhöhung der ungeheizten Wand durch Einwirkung der gegenüberliegenden warmen Wand unwesentlich sei. Da die mit dieser Annahme erhaltenen Ergebnisse bereits klare und einfache Gesetzmäßigkeiten erkennen ließen,

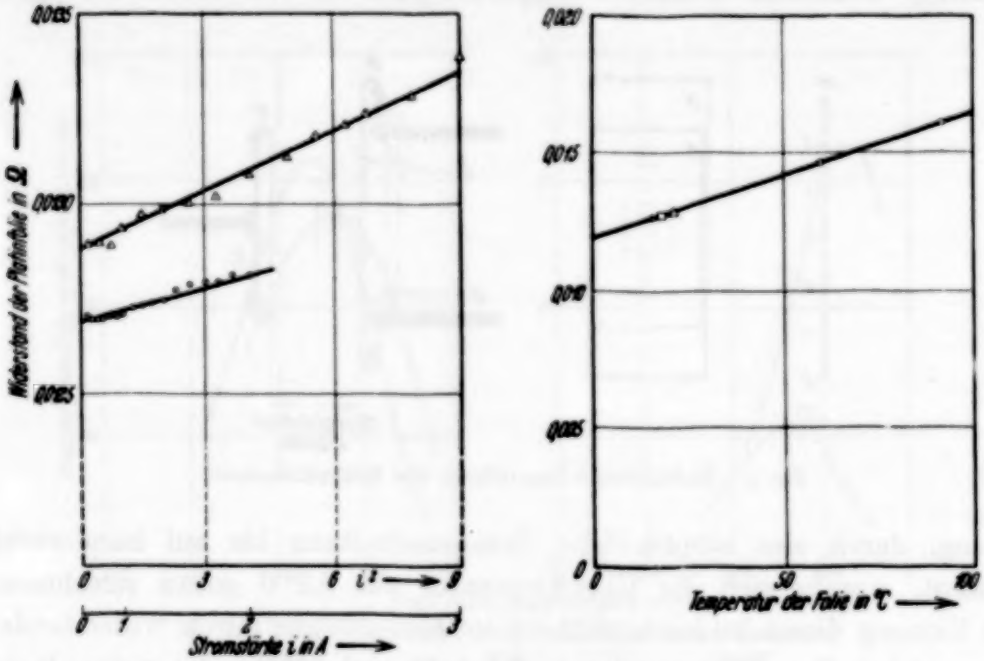


Fig. 5. Eichung des Widerstandsthermometers.

wurde auch für die Hauptversuche von der Vervollkommnung der Meßapparatur in dieser Hinsicht abgesehen.

Bevor wir jedoch zu der vorliegenden endgültigen Veröffentlichung schritten, die an Stelle relativer auch absolute Angaben über die Größe des Radiometereffektes bringen sollte, schien uns die Nachprüfung der Annahme bzw. die zahlenmäßige Erfassung des Fehlers notwendig zu sein. Mit einem der ursprünglichen Meßanordnung nachgebauten „Wärmekondensator" führten wir im AEG-Forschungsinstitut Messungen durch, bei denen die Temperatur der „kalten" Wand durch Thermoelement bestimmt wurde. Es ergab sich, daß die Miterwärmung der kalten Wand nicht so unerheblich war, wie wir ursprünglich angenommen hatten. Während im Vakuum der Fehler bei 2 bis 10 mm Entfernung zwischen Wänden und Flügel nur

etwa 5% betrug, stieg er mit wachsendem Druck langsam an und erreichte bei Luft von 1 mm Druck und 9,0/9,0 mm Wandentfernungen etwa 12%. Bei kleineren Wandentfernungen nahm er wesentlich größere Werte an, so daß insbesondere der Versuchsreihe über die Abstandsvariationen (Fig. 13, 14) quantitativer Wert abzusprechen ist. Für unsere Hauptversuchsreihen mit 9,5/9,5 mm Wandabständen ist mit einem Fehler von etwa 10% im Mittel zu rechnen. Wie weit sich der Fehler im einzelnen auswirkt, werden wir an den betreffenden Stellen diskutieren.

Kurvenreduktion auf gleiche Übertemperatur von 1° C. Für jede Temperatur der warmen Folie wird bei sonst konstanten Versuchsbedingungen ein anderer Radiometereffekt auftreten. Zur quantitativen Berechnung der Radiometerdrucke werden wir denjenigen Effekt zugrundelegen, der bei 1° C Übertemperatur der warmen Wand auftritt. Im Versuch

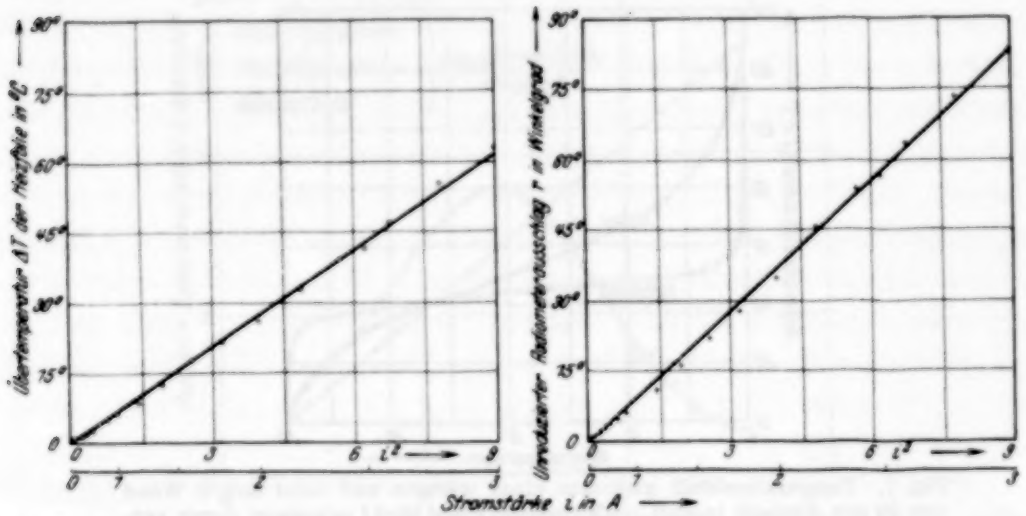


Fig. 6. Übertemperatur der Heizfolie und Radiometerausschlag als Funktion der Heizenergie.

hätte man so vorgehen können, daß man den Heizstrom stets entsprechend einstellt. Das wäre sehr mühsam gewesen, denn bei jeder Änderung des Gasdruckes ändert sich die Wärmeableitung und damit die Temperatur. Daher haben wir bei den verschiedenen Übertemperaturen, wie sie sich selbständig bei Druckänderung ergaben, beobachtet. Wir reduzierten dann die Radiometerausschläge auf 1° C Übertemperatur, wobei wir die im vorigen Absatz diskutierte Annahme machten. Das Gesetz, nach dem die Reduktion zu erfolgen hat, ergab sich aus Beobachtungen, wie sie für ein Beispiel (He: 0,12 mm Druck, 9,5/9,5 mm Wandabstände) Fig. 6 zeigt. Hier ist links die Temperatur und rechts der Radiometerausschlag über der Stromenergie aufgetragen. Es ergeben sich im ganzen Bereich der

Untersuchung — zwischen 0 und 60° C — linear ansteigende Werte. Aus den Messungen folgt, daß der Radiometereffekt der Übertemperatur proportional ist. Daher ist es möglich, die Reduktion allgemein durchzuführen.

Kurvenreduktion auf gleiches Temperaturgefälle. Für den Vergleich mit den Theorien, die für große Drucke entwickelt sind, wäre es wünschenswert, den Radiometereffekt bei großem Druck nicht auf 1° Temperaturdifferenz der Kondensatorwände zu reduzieren, sondern auf das Temperaturgefälle 1° C/cm.

Die Reduktion setzt eine genaue Kenntnis über die Temperaturverteilung zwischen den Kondensatorwänden voraus. Diese Kenntnis

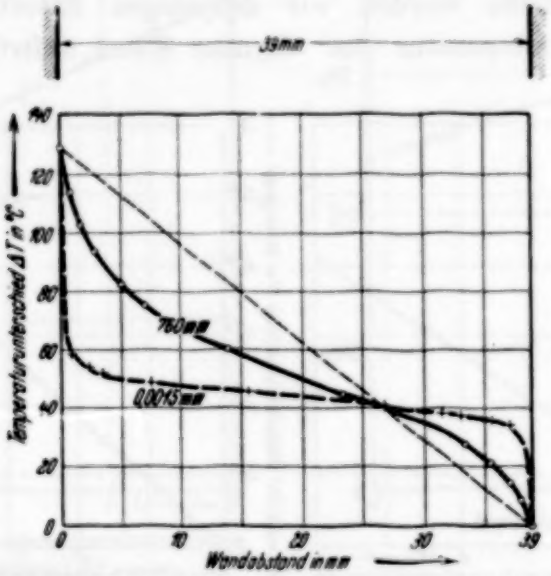


Fig. 7. Temperaturabfall zwischen einer warmen und einer kalten Wand von 39 mm Abstand in Luft nach Mandell und West gemessen durch verschiedenen Wandabstand eines Thermoelementes.

besitzen wir indessen nicht. Die nächstliegende Annahme wäre die eines linearen Temperaturgefälles. Sie ist jedoch nur für sehr großen Druck* berechtigt, denn die direkten Messungen von Mandell und West** haben gezeigt, daß die Temperaturverteilung zwischen zwei Platten von dem linearen Temperaturgefälle mit sinkendem Druck mehr und mehr abweicht. Fig. 7 zeigt z. B., daß für Luft die Temperatur im Kondensatorraum, dessen Platten 39 mm voneinander entfernt waren, beim Druck 0,0015 mm

* Wenn wir von „sehr großem Druck" sprechen, so beziehen wir diese Angabe stets auf den von uns überhaupt nur untersuchten Druckbereich: 10^{-4} bis 10 mm Quecksilbersäule. Bei noch höherem Druck treten kompliziertere Verhältnisse auf.

** W. Mandell u. J. West, Proc. Phys. Soc. London **37**, 20, 1925.

Quecksilbersäule schon fast konstant geworden ist. Der gesamte Temperaturabfall konzentriert sich in diesem Falle in unmittelbare Wandnähe (Temperatursprung).

Hiernach wäre es höchstens möglich, bei allergrößtem Druck* die Reduktion auf gleichen Temperaturgradienten einigermaßen richtig durchzuführen**. Wir haben aus diesem Grunde — im Gegensatz zu einer neueren Arbeit, die sich in der Hauptsache auf das Gebiet großer Drucke beschränkt — von der Reduktion Abstand genommen.

Flügelmaterial und Flügeldicke. Es ist zu vermuten, daß die Temperaturdifferenz zwischen Vorderseite und Rückseite des Flügels eine wesentliche Rolle für die Größe des Effektes spielt.

Für die beschriebenen Hauptversuche verwandten wir einen Platinflügel von 0,01 mm Dicke (bei 10 mm × 10 mm Fläche). Wir glauben

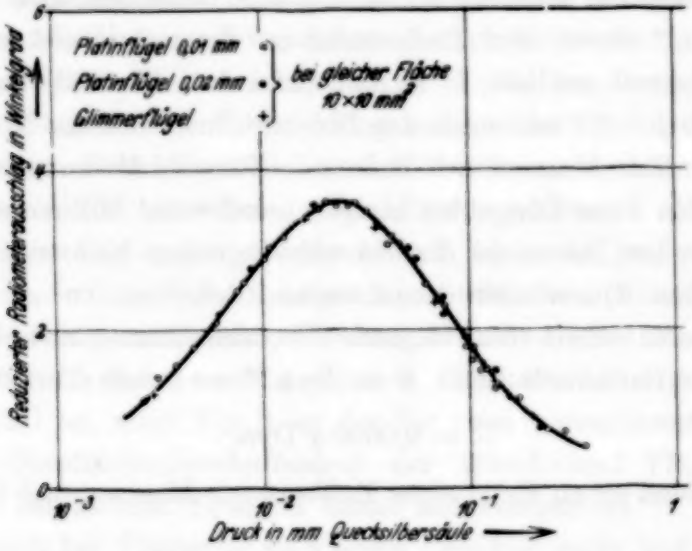


Fig. 8. Einfluß der Flügeldicke und des Flügelmaterials.

daraus, daß ein Flügel doppelter Dicke (0,02 mm) die gleichen Radiometerdrucke gab, schließen zu können, daß im Flügel selbst kein merklicher Temperaturabfall bestand. Die unmittelbaren Meßpunkte zeigt Fig. 8, in die außerdem noch die Punkte eines dünnen Glimmerflügels gleicher Größe eingetragen sind. Auch hier ergaben sich praktisch übereinstimmende Werte.

---

* Vgl. Aumerkung * a. v. S.

** Bei kleinem Druck, wo die Molekeln zwischen den Kondensatorwänden hin- und herpendeln, wird die Reduktion sinnlos. Es ist hier unklar, was unter Temperaturgefälle zu verstehen ist. Dieser Begriff gewinnt in normal großen Apparaturen erst bei etwa $^1/_{10}$ mm einen Sinn.

4. Absolutgröße der Radiometerkraft.

Wir erwähnten bereits, daß der Radiometerflügel bei der Messung stets in seiner ursprünglichen Lage parallel zu den Kondensatorflächen gehalten wurde, wie groß auch die auf ihn wirkende Radiometerkraft war. Es geschah dies durch eine Torsionseinrichtung, deren Drehkopf durch einen Elektromagneten* bedient wurde. Der Torsionskopf wurde entsprechend der auf den Flügel wirkenden Radiometerkraft zurückgedreht und der genaue Drehwinkel nach dem Einspielen eines Zeigers auf eine Nullmarke abgelesen.

Durch Anwendung dieser Kompensationsmethode war es möglich, mit großen Kräften zu messen (bis 300° Drehwinkel des Torsionskopfes) und diese Kräfte sehr genau zu bestimmen. Dabei wurden die Fehler ähnlicher Instrumente vermieden, bei denen ein Herausdrehen des Flügels aus der Ruhelage zur Messung notwendig ist. Gemessen wird die gesuchte Radiometerkraft durch den Drehwinkel α, der sich leicht zu absoluten Kraftwerten umrechnen läßt. Dazu muß außer dem Abstand von Flügelmitte zur Drehachse $d = 17$ mm noch das Direktionsmoment des Torsionsfadens bekannt sein. Das Moment des Fadens — für alle Messungen der gleiche Quarzfaden von 5 cm Länge bei einigen hundertstel Millimetern Dicke — ergab sich aus der Dauer der Torsionsschwingungen kleiner, an Stelle des Flügels an den Quarzfaden angehängten Scheiben zu $\Delta = 0{,}191$ cgs. Mit diesen Daten erhält man folgenden Zusammenhang zwischen der Absolutgröße der Radiometerkraft R in Dyn** und dem Torsionswinkel α:

$$R = 0{,}0020\,\alpha \text{ Dyn.}$$

Abschließend sei an Hand eines Meßbeispiels Messung und Umrechnung erläutert***:

Versuchsbedingungen: Gas: Stickstoff; Druck: 0,0170 mm Quecksilbersäule; Wandabstände: 9,5/9,5 mm; Heizstrom: 2,5 A.

Messungen: Widerstand der warmen Fläche: 0,01404 Ω; Torsionswinkel: 94,0°.

Umgerechnete Daten: Übertemperatur der warmen Fläche gegen Zimmertemperatur: 26,1° C; Torsionswinkel für 1° C Übertemperatur: 3,6°.

Ergebnisse: Radiometerkraft für 1° C Übertemperatur $R = 0{,}0072$ Dyn.

---

* Vgl. Teil I, S. 320.

** Zu den Fig. 4, 5, 7 und 10 des Teils I sei bemerkt, daß nach dieser Umrechnung dem dort verwandten relativen Werte 1 die Kraft 0,0040 Dyn entspricht.

*** Vgl. über den Gang der Messung auch Teil I, S. 321.

Würde man berücksichtigen, daß die „kalte Wand" sich um 11% der Übertemperatur miterwärmt hat, so wäre als Torsionswinkel für 1° C Temperaturdifferenz der Kondensatorwände 4,0° zu setzen. Die Radiometerkraft für 1° C Temperaturdifferenz wird dann 0,0080 Dyn an Stelle von 0,0072 Dyn.

5. *Der Radiometereffekt im Gebiet kleiner und großer Drucke.*

Der Radiometereffekt wird von dreierlei abhängig sein: Erstens von der Beschaffenheit des Versuchsraums im weitesten Sinne, d. h. von der Flügelgröße, den Wandentfernungen usw., zweitens von den Temperaturverhältnissen und drittens von dem Medium, das den Untersuchungsraum erfüllt, d. h. von Gasart und Gasdruck.

Wir wollen die Besprechung unserer Ergebnisse — die Temperaturfragen sind in Abschnitt 3 bereits diskutiert — mit den Fragen über den Einfluß von Gasdruck und besonders Gasart fortsetzen*. Im Interesse größerer Übersichtlichkeit weichen wir dabei von der Darstellung in Teil I ab, die der tatsächlichen Entwicklung unserer Arbeit folgte, bei welcher wir von kleinem Druck zum Gebiet des Maximums fortschritten und von dort auf die Verhältnisse bei großem Druck schlossen. Hier gehen wir von den beiden Grenzgebieten sehr kleinen und sehr großen Druckes aus und wenden uns dann (im nächsten Abschnitt) dem Mittelgebiet zu.

Im Gebiet kleiner Drucke soll nach Knudsen der Radiometereffekt von der Natur des Gases unabhängig sein. Daß dies in recht weitgehendem Maße der Fall ist, zeigt Fig. 9, in der für zwei Versuchsreihen** bei verschiedener Oberflächenbeschaffenheit der Wand- und Flügelflächen der Endverlauf bei kleinen Drucken linear aufgetragen ist***. Die Kurven vereinigen sich bei Übergang zu kleinen Drucken mehr und mehr zu *einer* Kurve, die unter bestimmter Neigung in den Nullpunkt einläuft.

Eine Ausnahme davon machen die Kurven von H_2 und He. Die Abweichung war bei blanken Platinflächen (Versuchsreihe I) relativ groß, wurde aber wesentlich geringer, nachdem das Platin durch Platinmohr

---

* Es sei besonders hervorgehoben, daß wir in den Gasvariationen, ihren experimentellen Ergebnissen und in den anschließenden Folgerungen das Hauptgewicht unserer Untersuchung sehen.

** Diese besonders ausführlichen Versuchsreihen werden im folgenden noch mehrfach herangezogen werden. Wir wollen zur leichteren Bezugnahme die Bezeichnungen: Versuchsreihe I und II einführen. Versuchsreihe I: Platin blank, 9,5/9,5 mm Wandabstände. Versuchsreihe II: Platin geschwärzt, sonst wie I.

*** Bezüglich Fortlassung der Einzelpunkte vgl. Teil I, S. 323, Anmerkung.

(Versuchsreihe II) geschwärzt worden war*. Es deutet das darauf hin, daß es sich um einen Einfluß der Akkommodationskoeffizienten handelt, die für leichte Gase und blanke Platinflächen nach Knudsen** abnorme Werte haben. Das Auftreten einer gemeinsamen Nullpunktstangente bei den Kurven der verschiedenen Gase berechtigt uns zu schreiben:

$$R|_{\lim p \to 0} = \frac{p}{a}. \qquad (1)$$

Diese Gleichung enspricht der Knudsenschen Theorie***, nach der der Radiometereffekt bei kleinem Druck für alle Gase unabhängig von der Gasart linear mit dem Druck anwächst.

Rechnen wir uns für unseren Fall die Knudsensche Konstante aus, indem wir R in Dyn/cm² für unsere Flügelfläche von 1 cm² und p in Millimeter Quecksilbersäule einsetzen, so erhalten wir für die Konstante $1/a$

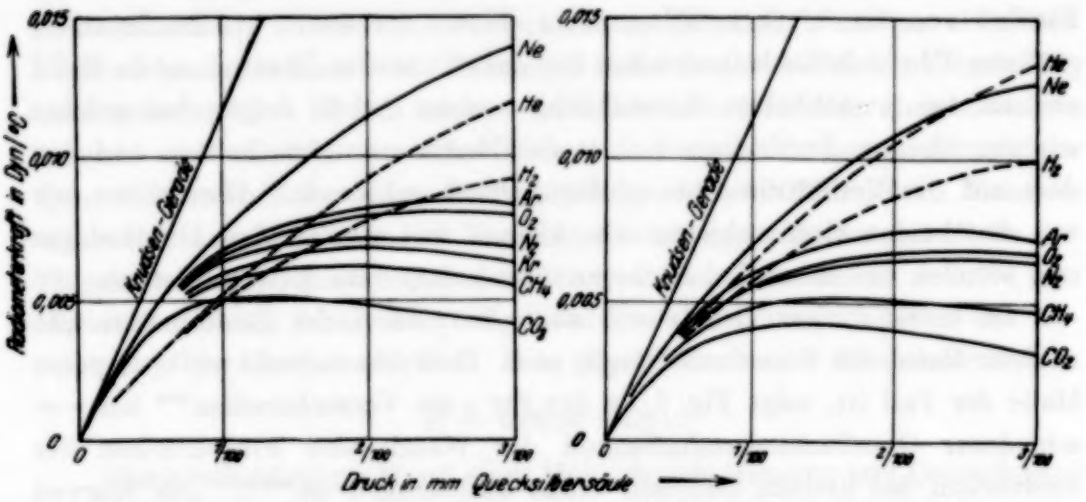


Fig. 9. Einmünden der Radiometerkurven verschiedener Gase in die *Knudsen*gerade bei kleinem Druck.
Versuchsreihe I (Platin blank). Versuchsreihe II (Platin geschwärzt).

den Wert 1,2. Die in die Fig. 9 eingezeichnete Nullpunktsgerade ist die mit dieser Zahl gezeichnete Knudsengerade, die man fast als Tangente an unsere Kurvenschar auffassen könnte. Die Miterwärmung der „kalten Wand", die hierbei noch nicht berücksichtigt ist, beträgt in diesem Druckbereich rund 5%. Würde man zum Ausgleich dieses Fehlers die Radiometer-

* Es sei bemerkt, daß sonstige größere Unterschiede in den reduzierten Kurven vor und nach dem Schwärzen nicht beobachtet wurden, obwohl die Temperatur der Warmfläche durch das Schwärzen wesentlich erniedrigt worden war.

** M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 598, 1911; **6**, 129, 1930.

*** M. Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910.

kurven um 5% erhöhen, so erhielte man einen entsprechend besseren Anschluß an die Knudsengerade. Die Übereinstimmung mit Knudsen ist danach innerhalb der Meßgenauigkeit quantitativ vorhanden.

Im Gebiet großer Drucke läßt der Verlauf der Radiometerkurven vermuten, daß sie sich durch eine Hyperbel genügend annähern lassen, d. h. daß der Radiometereffekt dem Druck umgekehrt proportional ist. Auch die vorliegenden Theorien führen darauf. Um diese Abhängigkeit nachzuprüfen, haben wir in Fig. 10 für die beiden Meßreihen, deren Ergebnisse bei kleinem Druck bereits oben gegeben sind, die Radiometerkräfte über dem reziproken Druck aufgetragen. Tatsächlich erhalten wir Kurven,

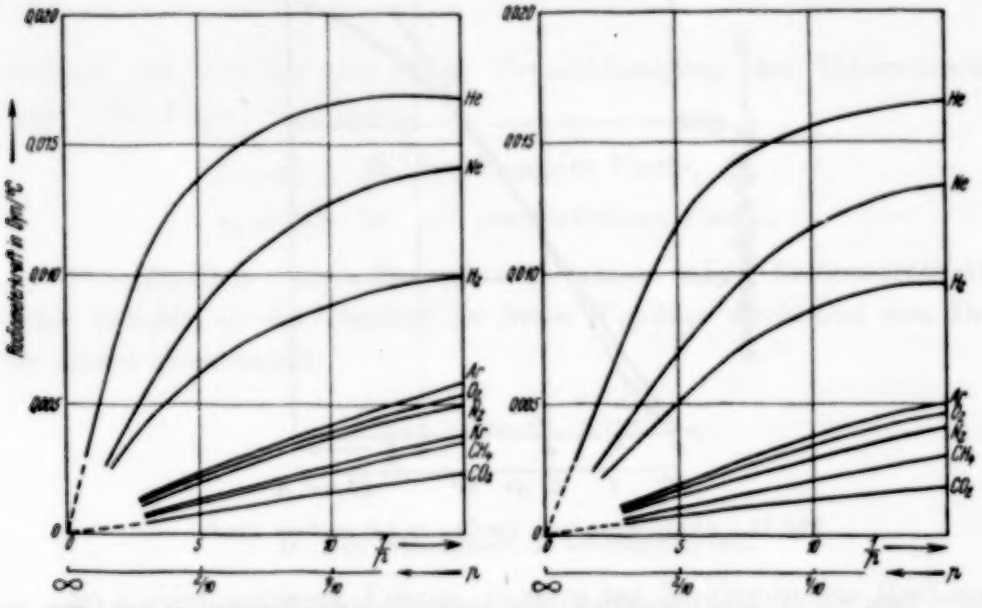


Fig. 10. Verlauf der Radiometerkurven verschiedener Gase bei großem Druck. Versuchsreihe I (Platin blank). Versuchsreihe II (Platin geschwärzt).

die von $^2/_{10}$ mm bis zum Druck ∞ sich durch Geraden annähern lassen. Das Gebiet großer Drucke läßt sich demnach durch die Formel darstellen:

$$R|_{\lim p \to \infty} = \frac{b}{p}. \qquad (2)$$

Die durch diese Formel dargestellte Druckabhängigkeit bleibt erhalten, wenn man die Erwärmung der „kalten Wand", die in dem maßgeblichen Druckbereich praktisch konstant ist, berücksichtigt. Es erhöht sich allein der Zahlenwert der Konstanten b um 10 bis 15%.

Schmudde* hat die Radiometerkurven bei hohem Druck sehr sorgfältig verfolgt und gefunden, daß sie sich mit wachsendem Druck nicht ein-

* R. Schmudde, ZS. f. Phys. **53**, 331, 1929.

fach asymptotisch der Druckachse annähern. Auch unsere Messungen zeigen das gleiche, worauf wir in Teil I nicht hingewiesen hatten. In Fig. 11 ist eine besonders weit in das Gebiet großer Drucke verfolgte Radiometerkurve über dem reziproken Druck aufgetragen, so daß die Eigentümlichkeiten des Kurvenverlaufs deutlich hervortreten. Im folgenden wollen wir auf diese „Feinstruktur" der Radiometerkurven nicht Rücksicht nehmen.

Während die Proportionalitätskonstante a der Gleichung (1) für kleine Drucke gasunabhängig war, ist es die Konstante b der Gleichung (2) durchaus

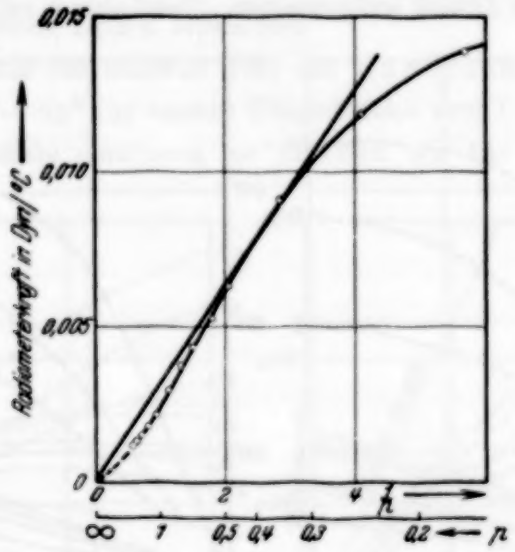


Fig. 11. Abweichung vom $1/p$-Gesetz bei großem Druck.

nicht. Das zeigt sehr deutlich die verschiedene Neigung, mit der die Endgeraden in Fig. 10 in den Nullpunkt einlaufen. Diese Neigungen $\left(\frac{dR}{d(1/p)}\right) = b$ mit Gaskonstanten in Zusammenhang zu bringen, ist der nächste Schritt. Probieren ergibt, daß die Neigung dem Quadrat der freien Weglänge der verschiedenen Gase, bei irgendeinem, aber für alle Gase gleichem Druck gemessen, proportional ist. Tabelle 1, die die numerische Auswertung der Fig. 10 für die Versuchsreihe I darstellt, verdeutlicht das*.

Als Zahlenwert einer gasunabhängigen Konstante c, die durch die Gleichung:

$$b = c \cdot \lambda_{760}^2 \tag{3}$$

* Es sei erwähnt, daß die entsprechende, in Teil I abgedruckte Tabelle einige Druckfehler enthält.

Tabelle 1.

Gas	$b = \left(\frac{dR}{d\frac{1}{p}}\right)$	λ bei 760 mm Hg in cm	λ^2	$c = \frac{b}{\lambda^2}$
CO_2	$16 \cdot 10^{-5}$	$3{,}97 \cdot 10^{-6}$	$15{,}8 \cdot 10^{-12}$	$1{,}0 \cdot 10^{7}$
Kr	27	4,87	23,7	1,1
CH_4	25	4,93	24,3	1,0
N_2	40	5,99	35,9	1,1
Ar	51	6,35	40,4	1,3
O_2	47	6,47	41,8	1,1
H_2	150	11,2	126	1,2
Ne	180	12,6	159	1,1
He	400	18,0	325	1,2

definiert ist, erhalten wir unter Vernachlässigung des Miterwärmungsfehlers für unsere Anordnung:

$$c_1 = 1{,}1 \cdot 10^7 \text{ bei blankem Platin,}$$

$$c_2 = 0{,}9 \cdot 10^7 \text{ bei geschwärztem Platin.}$$

Das Ergebnis dieser Betrachtung lautet: *Der Radiometereffekt bei hohen Drucken ist dem Quadrat der freien Weglänge direkt und dem Drucke umgekehrt proportional:*

$$R|_{\lim p \to \infty} = \frac{c \cdot \lambda_{760}^2}{p}. \qquad (2a)$$

6. Der maximale Radiometereffekt.

Im Gebiet mittlerer Drucke, in dem das Maximum des Radiometereffektes auftritt, lassen sich trotz komplizierter Verhältnisse ebenfalls relativ einfache Gesetzmäßigkeiten angeben.

Gleichung der Radiometerkurven für das gesamte Druckgebiet. Setzt man die beiden experimentell bestätigten Grenzgleichungen — Gerade und Hyperbel — möglichst einfach zu einer neuen Gleichung zusammen, die bei Annäherung an die Grenzgebiete sich wieder zu den Grenzgleichungen vereinfacht, so erhält man eine Kurve, die den Radiometerkurven durchaus ähnlich ist.

Diese Kurve erfüllt sogar, worauf Hettner* hingewiesen hat, die von Westphal** aufgestellte Symmetriebedingung für die Darstellung im logarithmisch-linearen Diagramm.

---

* G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 21, 1924.

** W. Westphal, ZS. f. Phys. **1**, 92, 1920.

Die beiden Grenzgesetze lauteten:

$$R|_{\lim p \to 0} = \frac{p}{a}, \tag{1}$$

$$R|_{\lim p \to \infty} = \frac{b}{p}. \tag{2}$$

Ihre einfachste „geometrische" Kombination finden sie in der Formel:

$$R = \frac{1}{a/p + p/b}. \tag{4}$$

Wie sich der Radiometereffekt an verschiedenen Stellen der Druckskala aus den Anteilen der beiden Grenzgesetze geometrisch zusammensetzt, haben wir bereits durch Fig. 8 des Teiles I gezeigt. Daß die durch Gleichung (4) gegebene Funktion die experimentell gemessenen Kurven genügend genau darstellt, wurde dort ebenfalls durch Fig. 9 gezeigt.

Die Radiometerkurve eines Gases wird also in ihren Hauptzügen durch zwei physikalische Gesetzmäßigkeiten bestimmt, deren eine bei kleinen, deren andere bei großen Drucken von ausschlaggebendem Einfluß wird.

Die Zusammensetzung der beiden Grenzgesetze zu der vollständigen Radiometergleichung (4) geschah zunächst rein formal. Es folgt aus der Zusammensetzung durch elementare Rechnung, daß ein Maximum des Effektes auftritt mit den Koordinaten:

$$R_m = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{b}{a}}, \tag{5}$$

$$p_m = \sqrt{a \cdot b}. \tag{6}$$

Radiometermaximum und freie Weglänge am Maximum. Kommt nun den beiden Beziehungen (5) und (6), die als verschiedenartige Kombinationen der beiden Konstanten der Grenzgesetze auftreten, auch ein physikalischer Sinn zu?

Um das zu erkennen, formen wir beide Gleichungen zunächst unter Benutzung der Weglängenabhängigkeit (3) folgendermaßen um:

$$R_m = \frac{\lambda_{760}}{2}\sqrt{\frac{c}{a}}, \tag{7}$$

$$p_m = \lambda_{760} \cdot \sqrt{a \cdot c}. \tag{8}$$

Damit erhalten wir jene Beziehung, die nach der Darstellung in Teil I der eigentliche Ausgangspunkt unserer Überlegungen war, und deren Übereinstimmung mit dem Experiment dort gezeigt ist: *Druck- und Höhenlage des Radiometermaximums verschiedener Gase sind der freien Weglänge* (bei konstantem Druck, z. B. 760 mm gemessen) *proportional.*

Die in den Gleichungen (3), (7) und (8) auftretende „freie Weglänge" ist eine Konstante zur Charakterisierung des Gases, deren Zahlenwert sich stets auf den gleichen willkürlich gewählten Druck von 760 mm Quecksilbersäule bezog. Nun sei nur *ein* Gas betrachtet und die freie Weglänge nicht mehr als Gaskonstante, sondern als eine mit dem Gasdruck veränderliche Größe aufgefaßt.

Die freie Weglänge ist dem Druck umgekehrt proportional:

$$\lambda_p \cdot p = \lambda_m p_m = \lambda_{760} \cdot 760. \tag{9}$$

Geht man mit dieser Beziehung in Gleichung (8) ein, so wird:

$$p_m = \lambda_{760} \sqrt{a \cdot c} = \frac{\lambda_m p_m}{760} \sqrt{a \cdot c} \tag{8a}$$

oder

$$\lambda_m = \frac{760}{\sqrt{a \cdot c}}. \tag{10}$$

λ_m ist also vom Druck am Maximum unabhängig und hat für alle Gase den gleichen Wert, denn a und c sind gasunabhängige Konstanten.

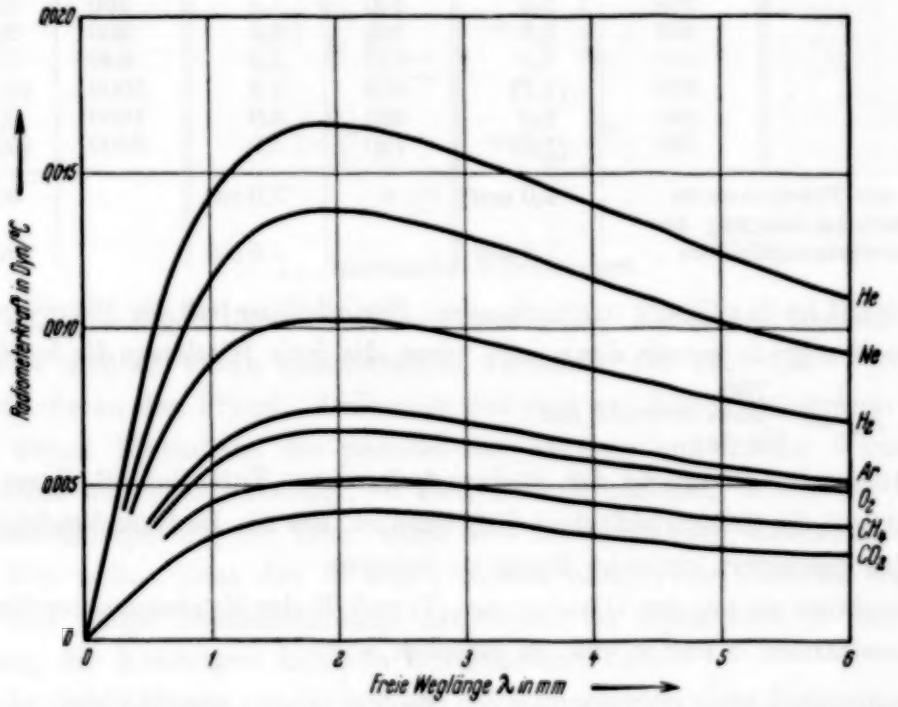


Fig. 12. Radiometerkurven in Abhängigkeit der druckabhängigen freien Weglänge.

Die Unabhängigkeit sei an dem experimentellen Material noch besonders gezeigt. Dazu ist zunächst in Fig. 12 im linearen Diagramm der Radiometereffekt einiger Gase unserer Versuchsreihe II über der freien Weglänge anstatt über dem Druck aufgetragen. Die Maxima liegen, wie es die Glei-

chung (10) verlangt, alle bei dem gleichen Zahlenwert von λ. Der Zahlenwert dieser charakteristischen Länge läßt sich aus der Zeichnung zu ~ 2 mm entnehmen, während er unter Benutzung von Gleichung (10) aus den Werten der Konstanten $1/a = 1{,}2$ und $c_2 = 0{,}9 \cdot 10^7$, die aus dem Kurvenverlauf in den beiden Grenzgebieten bestimmt sind, zu 2,7 mm folgt. Entsprechend folgt für Versuchsreihe I 2,5 mm. Bei Berücksichtigung des Miterwärmungsfehlers folgen rund 5% kleinere Zahlenwerte.

Ein größeres Zahlenmaterial, das diese Gesetzmäßigkeit noch deutlicher zeigt, ist in Tabelle 2 zusammengestellt*.

Tabelle 2.

Gas	Versuchsreihe I Abstände 9,5/9,5 mm Platin blank		Versuchsreihe II Abstände 9,5/9,5 mm Platin schwarz		Versuchsreihe III Abstände 2/2 mm Platin blank	
	p_m	λ_m	p_m	λ_m	p_m	λ_m
CO_2	140	2,2	140	2,2	460	0,65
Kr	195	1,9	—	—	—	—
CH_4	190	2,0	180	2,1	670	0,56
N_2	225	2,0	240	1,9	760	0,60
Ar	260	1,9	235	2,0	800	0,60
O_2	250	2,0	250	2,0	840	0,60
H_2	520	(1,7)	440	1,9	2000	(0,43)
Ne	490	2,0	490	2,0	1800	0,47
He	760	(1,8)	720	1,9	3900	(0,35)
Mittel der Tabellenwerte . .		2,0 mm		2,0 mm		0,6 mm
Bei Berücksichtigung des Miterwärmungsfehlers . .		1,9 mm		1,9 mm		0,5 mm

Damit ist das Gesetz nachgewiesen: *Für alle Gase tritt das Maximum des Radiometereffekts gerade dann auf, wenn die freie Weglänge die bestimmte Größe* $\lambda_m = \dfrac{760}{\sqrt{a \cdot c}}$ *erreicht hat.*

Allgemeine Gleichung der Radiometerkurven. Zum Schluß dieses Abschnitts sei die Gesetzmäßigkeit (10) benutzt, um die Radiometergleichung auf eine besonders einfache Form zu bringen.

Rechnen wir aus den Gleichungen (7) und (8) der Maximumskoordinaten die Konstanten a und c aus, so erhalten wir:

$$a = \frac{p_m}{2 R_m}, \tag{11}$$

$$c = \frac{2 p_m \cdot R_m}{\lambda_{760}^2}. \tag{12}$$

* Die λ-Werte der Tabelle wurden nicht auf Persistenz der Geschwindigkeiten umgerechnet.

Benutzen wir noch Gleichung (9), um p durch λ auszudrücken*:

$$p = \frac{\lambda_m \cdot p_m}{\lambda} \tag{9a}$$

und gehen nun mit (11), (12) und (9a) unter Berücksichtigung von (3) in die Radiometergleichung (4) ein, so wird:

$$R = \frac{2 R_m}{\frac{\lambda}{\lambda_m} + \frac{\lambda_m}{\lambda}} \tag{13}$$

oder

$$2 \frac{R_m}{R} = \frac{\lambda}{\lambda_m} + \frac{\lambda_m}{\lambda}. \tag{14}$$

Es ist also möglich, nach Temperaturreduktion die Kurven sämtlicher Gase und Radiometer in eine formal sehr einfaehe und symmetrische Gleichung zu bringen, in der λ_m eine gasunabhängige Konstante ist.

An Stelle der Grenzgesetze (1) und (2) erhalten wir jetzt aus (14) die Beziehungen:

$$\left(\frac{R_m}{R}\right)\Big|_{\substack{\lambda \to \infty \\ p \to 0}} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\lambda_m}, \tag{15}$$

$$\left(\frac{R_m}{R}\right)\Big|_{\substack{\lambda \to 0 \\ p \to \infty}} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_m}{\lambda}. \tag{16}$$

7. *Räumliche Variationen.*

Veränderungen der räumlichen Anordnung waren bei unserem Meßapparat möglich durch unabhängiges Annähern der Warmfläche und der Kaltfläche an den Flügel. Außerdem ließ sich der Kondensatorraum durch eine dünne Platinfolie, die parallel zur warmen und kalten Wand ausgespannt wurde (Schutzring), in zwei Räume zerlegen, wobei der Flügel in einer Aussparung der Trennwand (mit ihr in gleicher Ebene) hing.

Wir wollen jetzt das in Teil I bereits mitgeteilte Material ergänzen und auf einige Zusammenhänge hinweisen, zu deren formelmäßiger Erfassung die Messungen indessen unzureichend sind.

Im Gebiet kleiner Drucke pendeln die Gasmolekeln ohne Zusammenstöße zwischen Warmfläche und Flügel hin und her. Das hat zur Folge, daß der Radiometereffekt bei Übergang zu kleinen Drucken mehr und mehr vom

* An sich ist dieser Übergang von p zu λ natürlich nicht notwendig. Da λ und p einander proportional sind, lassen sich die Gleichungen (13) bis (16) mit p als Veränderlicher unmittelbar hinschreiben.

Abstand des Flügels von der Warm- bzw. Kaltfläche unabhängig wird. Wir haben diese Anschauung für Luft nachgeprüft und bestätigt gefunden. Das zeigt Fig. 13. Die Radiometerkurven für verschiedenen Abstand der warmen und verschiedenen Abstand der kalten Wand vereinigen sich bei Übergang zu kleinen Drucken zu einer gemeinsamen Kurve, die unter einer Neigung in den Nullpunkt einläuft, wie sie der Knudsenschen

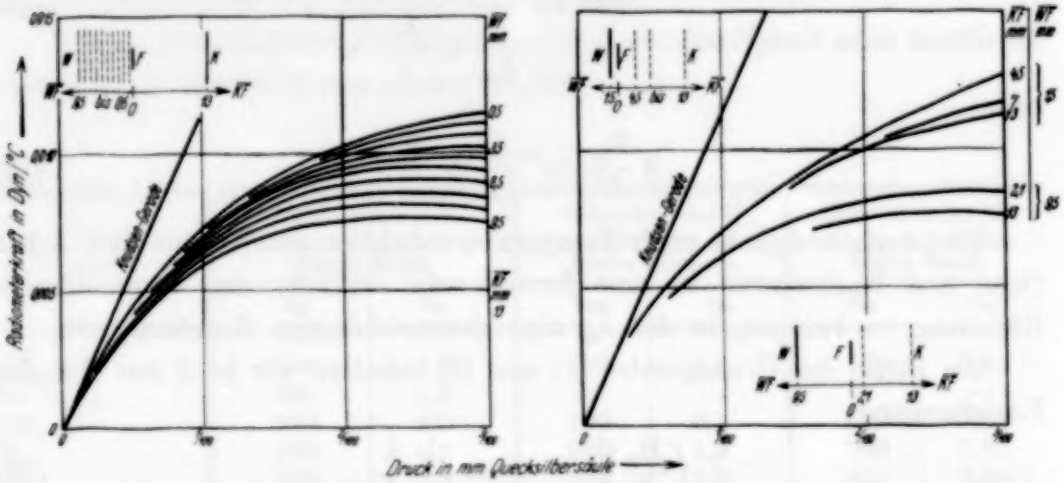


Fig. 13. Einmünden der Radiometerkurven für verschiedene Abstände in die *Knudsen*gerade bei kleinem Druck (Luft, Platin blank).

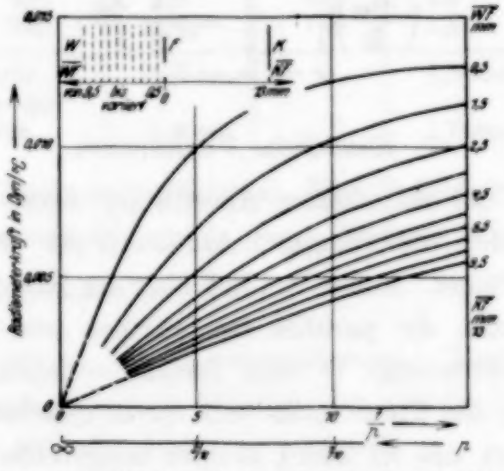


Fig. 14. Verlauf der Radiometerkurven für verschiedene Abstände bei großem Druck (Luft, Platin blank).

Theorie entspricht. Die im vorigen Abschnitt eingeführte Konstante a ist also weder vom Untersuchungsgas *noch* vom Plattenabstand abhängig.

Im Gebiet großer Drucke verlaufen die Radiometerkurven angenähert als Hyperbeln, d. h. sie sind über dem reziproken Druck aufgetragen gerade Linien. Das ist in Fig. 14 für die Abstandsvariationen ebenso gezeigt wie in Fig. 10 für die Gasvariationen. Auch in Fig. 14 laufen die Kurven

unter verschiedener Neigung zum Ursprung. Die Konstante b ist also eine Funktion des Wandabstandes wie sie eine Funktion der Weglänge war. Vergleicht man die Fig. 10 und 14 bezüglich der Staffelung der Kurven, so erkennt man, daß die Kurve für die größte freie Weglänge am *höchsten*, die Kurve für den größten Abstand am *tiefsten* liegt. Demnach muß auch für den maximalen Radiometereffekt, und damit für die ganze Kurve, gelten: *Eine Verringerung des Wandabstandes wirkt dem Sinne nach auf den Radiometereffekt wie die Wahl eines Gases größerer freier Weglänge.*

Wohl am deutlichsten erkennt man die Richtigkeit dieses Satzes bei der Gegenüberstellung einer Kurvenschar für Gasvariation und einer

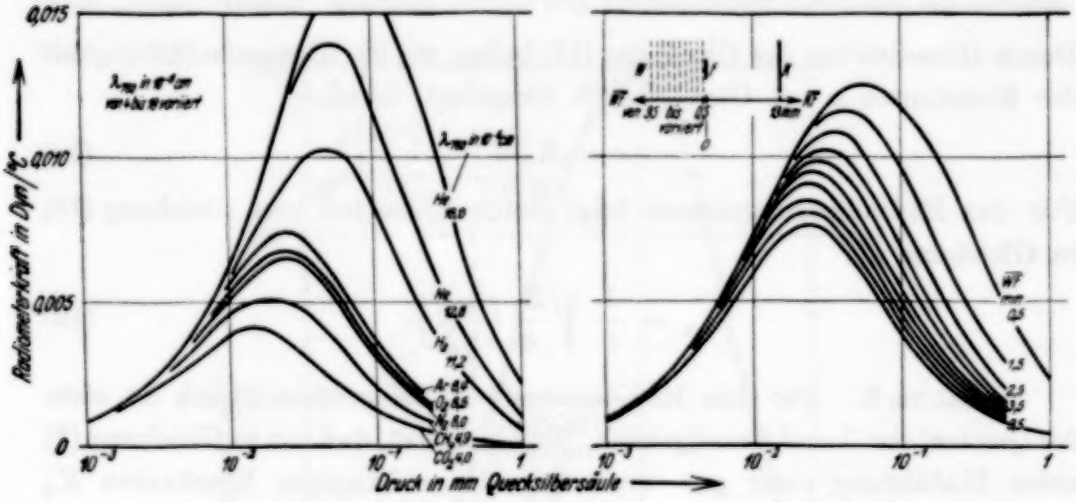


Fig. 15. Analoge Radiometerkurven bei Gas- und Abstandsvariation.

Kurvenschar für Abstandsvariation. In Fig. 15 ist diese Gegenüberstellung durchgeführt. Die Kurvenbilder zeigen: Bei kleinem Druck ist der Radiometereffekt von der Weglänge λ und dem Abstand d unabhängig, im Maximumgebiet und bei großem Druck bedingt Vergrößern von λ und Verkleinern von d gleichsinnige Kurvenänderung.

Quantitativer Abstandseinfluß. Gerade bei den Abstandsvariationen wird der Fehler, der durch Miterwärmung der kalten Fläche bedingt ist, insofern von wesentlichem Einfluß sein, als er sich bei Verringerung des Abstandes in immer stärkerem Maße auswirkt. Während wir bei 10 mm Abstand noch bis auf 10% richtige Werte des Radiometereffektes erhalten, ist bei 2 mm im Gebiet hoher Drucke mit einem erheblich größeren Fehler zu rechnen. Würde man das berücksichtigen, so hätte man die Kurven der Figg. 14 und 15 (rechtes Teilbild) entsprechend zu erhöhen.

Wenn es wegen des Miterwärmungsfehlers und weil zu wenig Messungen mit symmetrischer Flügelstellung vorliegen, auch nicht möglich ist, aus

unseren Kurven den Abstandseinfluß quantitativ abzuleiten, so läßt sich doch untersuchen, mit welcher der folgenden beiden probeweise angenommenen Gesetzmäßigkeiten unser Material besser im Einklang steht:

Annahme 1. Für den Radiometereffekt bei großem Druck ist der *Temperaturgradient* maßgeblich. Bei Verdopplung des Plattenabstandes, d. h. Verringerung des Temperaturgradienten auf die Hälfte, sinkt auch der Radiometereffekt auf den halben Wert. Mit dieser Annahme und nach Übergang von reduzierten Radiometerkräften R zu unreduzierten Radiometerkräften r folgt aus Gleichung (2a):

$$\Delta T \cdot R|_{\lim p \to \infty} = r|_{\lim p \to \infty} = K_1 \frac{\lambda_{760}^2}{p} \left(\frac{\Delta T}{d}\right). \tag{17}$$

Durch Hinschreiben der Gleichung (17) haben wir die Abstandsabhängigkeit der Konstanten c aus Gleichung (3) festgelegt, nämlich

$$c = K_1/d. \tag{18}$$

Für das Radiometermaximum folgt durch Einsetzen von Gleichung (18) in Gleichung (7)

$$R_m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_1}{a}} \left(\frac{\lambda_{760}}{\sqrt{d}}\right). \tag{19}$$

Annahme 2. Für den Radiometereffekt bei großem Druck ist stets der *Quotient von λ und d* maßgeblich. Das bedeutet, daß wir in Gleichung (3) unter Einführung einer gas- *und* abstandsunabhängigen Konstanten K_2 schreiben:

$$b = c \cdot \lambda_{760}^2 = \frac{K_2}{d^2} \cdot \lambda_{760}^2. \tag{20}$$

Durch Einsetzen der in Gleichung (20) enthaltenen Beziehung für c in die Gleichung (10) folgt die plausible Aussage: Das Maximum des Radiometereffekts tritt für alle Gase und Abstände dann auf, wenn die freie Weglänge der Molekeln z. B. gerade viermal in den Abstand aufgeht. Dieser Aussage steht indessen die peinliche Konsequenz gegenüber, die man nach entsprechenden Überlegungen wie bei Annahme 1 leicht einsieht: Der Radiometereffekt bei großem Druck verschwindet bei konstantem Temperaturgradienten mit wachsendem Wandabstand.

Tabelle 3.

	λ_m	d	λ_m/d	$\lambda_m/\sqrt{d}$
Versuchsreihe I u. II .	1,9	9,5/9,5	0,20	0,14
Versuchsreihe III . . .	0,5	2/2	0,25	0,35

An Hand der relativ genauen Zahlenwerte der Tabelle 2 sei nun der Vergleich zwischen dem Versuchsmaterial und den beiden Abstandsbeziehungen durchgeführt. Dazu sind diejenigen Daten der Tabelle 2, die für Berücksichtigungen des Miterwärmungsfehlers gelten, in Tabelle 3 neu zusammengestellt.

Die Tabelle zeigt, daß im Maximumgebiet die Gleichung (21), nach der λ_m/d maßgeblich ist, dem Versuchsmaterial besser entspricht. Doch sei nochmals ausdrücklich bemerkt, daß dies Ergebnis keineswegs als beweisend angesehen werden soll.

Schutzringprinzip. Es schien uns ursprünglich* die Anwendung eines „Schutzringes" um den Flügel aus prinzipiellen Gründen wünschens-

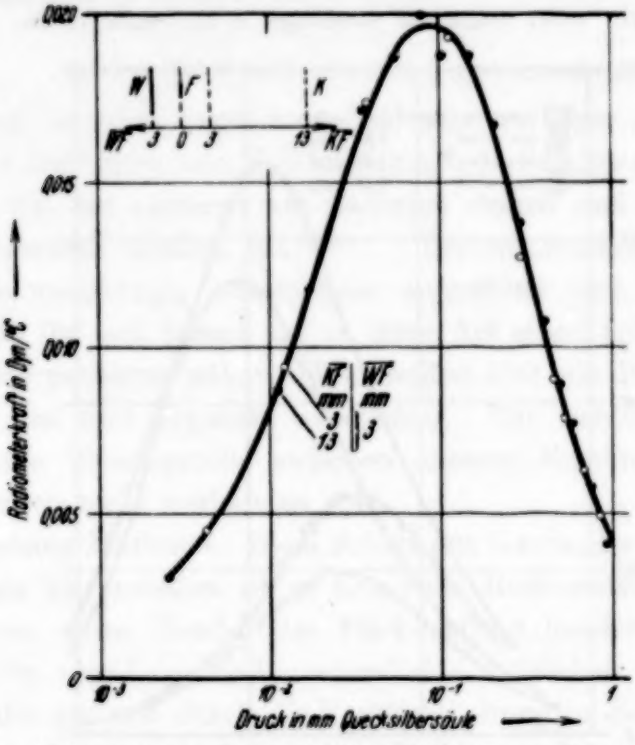


Fig. 16. Radiometerkurven für verschiedene Entfernung der kalten Wand bei Vorhandensein eines Schutzringes.

wert zu sein. Wir vermuteten, daß durch den Einbau des Schutzringes die Temperaturverteilung und die eventuell vorhandenen Strömungen geändert werden würden, und daß sich diese Änderung in einem Unterschied der Radiometerkurven zeigen würde. Die Versuche ergaben jedoch, daß der Schutzring keinen so erheblichen Einfluß hat, wie wir erwarteten. Der Einfluß beschränkt sich im großen und ganzen auf eine allgemeine

* Vgl. Teil I, S. 319—320, Fig. 1.

Verschiebung der Kurven, während die Gasabhängigkeit davon unberührt bleibt.

Gehen wir von einer bestimmten Einstellung aus und nähern nun die Heizfläche, so wächst der Radiometereffekt in ähnlicher Weise mit und ohne Schutzring.

Anders wird es, wenn wir die kalte Fläche nähern. Während bei den Messungen ohne Schutzring eine Änderung bei Annäherung erfolgte, ist

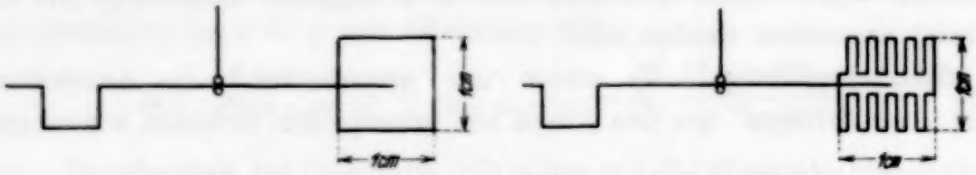


Fig. 17. Voller Flügel und Gitterflügel in natürlicher Größe.

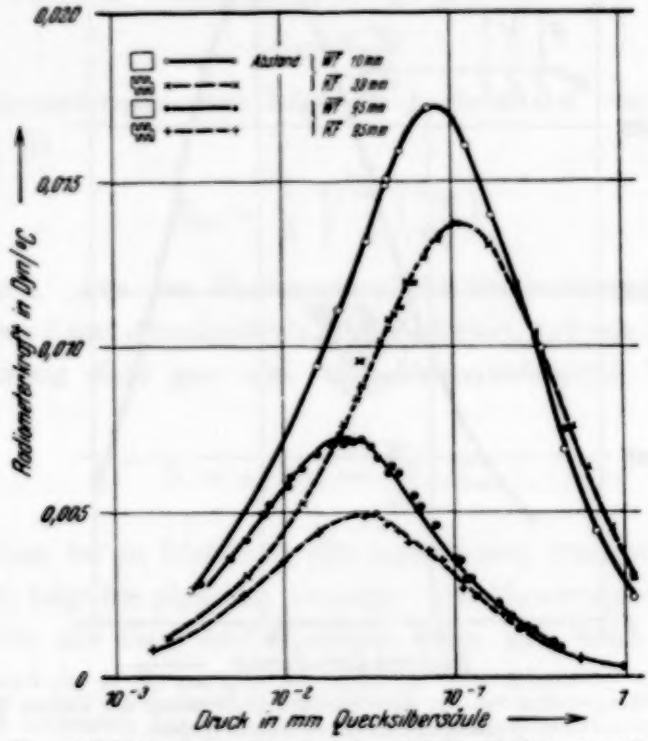


Fig. 18. Einfluß des Flügelrandes auf den Radiometereffekt.

im Falle der Fig. 16, bei der mit Schutzring die kalte Fläche von 13 auf 8 mm genähert wurde, keine Änderung vorhanden.

Die Versuche ergeben also, daß eine Zerlegung des Kondensators durch den Flügel mit Schutzring besonders einfache Temperaturverhältnisse bedingt.

Gitterflügel. Wegen der großen Bedeutung, die der Randeffekt in den neueren Theorien für die Erklärung des Radiometereffekts bei großem

Druck besitzt, führten wir einige Versuchsreihen mit einem Platinflügel großer Randfläche durch. Wir schnitten aus dem 0,02 mm dicken Flügel 1 mm breite und 4 mm lange Streifen heraus, so daß ein Gitterflügel entstand, wie es Fig. 17 zeigt. Die Radiometerkurven, die in Luft für zwei verschiedene Abstandseinstellungen für den vollen und den Gitterflügel aufgenommen wurden, sind in Fig. 18 wiedergegeben. Obwohl der Gitterflügel die kleinere Fläche hat, verlaufen die Kurven bei hohem Druck in gleicher Höhe, während sie bei kleinem Druck entsprechend den Größen der Flügelflächen gestaffelt liegen. Es bedeutet das, daß für das Grenzgebiet kleinen Druckes der Radiometereffekt ein reiner Flächeneffekt ist, während für das Grenzgebiet großen Druckes neben der Fläche auch die Randgröße eine erhebliche Rolle spielt.

8. Vergleich mit neueren Experimenten.

Unter den neueren experimentellen Arbeiten über den Radiometereffekt sind es diejenigen von J. Bleibaum*, P. Schmudde** und A. E. Martin***, die der unsrigen am nächsten stehen und zu denen daher Stellung genommen werden soll****. Die unmittelbaren Ziele dieser Arbeiten, die unabhängig voneinander ausgeführt sind, sind recht verschieden; jede für sich bringt uns in ihrer Art einen Schritt der Lösung des Radiometerproblems näher. Wir wollen hier die Berührungspunkte in Methode, Ziel und Ergebnis besprechen. Wir werden erkennen, daß unverständliche Widersprüche zwischen unseren Ergebnissen und denen neuerer Arbeiten nicht vorhanden sind.

Untersuchung Bleibaum. Diese Arbeit aus Gerlachs Schule bezweckt in erster Linie klarzustellen, ob es sich beim Radiometereffekt für kleine Weglängen um einen Rand- oder Flächeneffekt handelt. Ein weiteres Ziel ist es, die negativen Radiometereffekte möglichst weit zu klären†. Die Arbeit, die uns erst durch die Veröffentlichung in dieser Zeitschrift†† zur Kenntnis gekommen ist, erstreckt sich ebenso wie unsere Untersuchung über den Druckbereich, in dem die Maxima der Radiometerkurven liegen.

---

* J. Bleibaum, Dissertation Tübingen, 1926.

** P. Schmudde, ZS. f. Phys. **53**, 331, 1929.

*** A. E. Martin, Phil. Mag. **9**, 97, 1930.

**** Über weitere Literatur vergleiche die Zusammenfassung von Hettner (Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 209, 1928), die eine die wichtigeren Arbeiten umfassende Literaturzusammenstellung enthält. Die dort nicht erwähnten Arbeiten von G. D. West (Proc. Phys. Soc. London **32**, 166—189, 222—231, 1919) halten wir ebenfalls für hervorhebenswert.

† Vgl. J. Bleibaum, l. c. S. 5.

†† J. Bleibaum, ZS. f. Phys. **49**, 590, 1928.

Frl. Bleibaum erkennt schon die Komplikation der Erscheinungen infolge des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit des Gases, bleibt aber bei der Anordnung des berußten und bestrahlten Flügels stehen. Einen kleinen Teil der Arbeit bilden Gasvariationen. Durch Vergleich zweier Gase gleicher Wärmeleitung, aber verschiedener Weglänge, gelingt es Frl. Bleibaum, die von uns allgemein nachgewiesene Weglängenbeziehung des Radiometereffekts bei hohen Drucken für Spezialfälle aufzufinden. Eine quantitative Aussage über die Lage der Maxima und eine Formel für die Radiometerkurven kann wegen der fehlenden Temperaturreduktion nicht gegeben werden.

Untersuchung Schmudde. Die auf Hettners Anregung begonnene Untersuchung stellt es sich zur Aufgabe, die Radiometerwirkung an dünnen Blättchen bei hohen Drucken unter gut definierten Versuchsbedingungen zu untersuchen, das Versuchsmaterial nach neuen Gesichtspunkten zu ergänzen und die Theorien von Einstein und Hettner einer experimentellen Prüfung zu unterziehen*.

Die sehr sorgfältig durchgeführte Untersuchung geht von den gleichen methodischen Gesichtspunkten aus, wie die unsrige, mit der sie gleichzeitig ausgeführt wurde. Herr Schmudde untersucht ein Einplattenradiometer, dessen Flügel zwischen zwei Metallscheiben hängt, deren Temperaturdifferenz durch Thermoelemente gemessen wird. Diese vollständige Temperaturmessung ist ein Vorzug der Schmuddeschen Arbeit gegenüber der unsrigen. Nicht sehr günstig ist es dagegen, daß der Flügel sich bei der Messung aus der Ruhelage herausbewegt. Gerade entsprechende Messungen von Herrn Schmudde selbst lassen erkennen, daß der Effekt durch Schrägstellung des Flügels wesentlich geändert wird, so daß Herr Schmudde auf den Wert einer Kompensationsmethode, wie sie von uns benutzt wurde, hinweist**. Ein Unterschied besteht zwischen Herrn Schmuddes und unserer Arbeit in der Angabe des maßgeblichen Temperaturgefälles. Während es bei den hohen Drucken der Schmuddeschen Untersuchung eher berechtigt ist, diese Größe einfach als Quotient von Differenz der Plattentemperaturen zu Plattenentfernungen anzugeben, ist das im Gebiet kleiner Drucke infolge des Temperatursprunges nicht mehr möglich. Herr Schmudde reduziert *durchgehend* unter Annahme linearen Temperaturgefälles auf gleiches Temperaturgefälle, kommt dabei jedoch schon bei seinen relativ hohen Meßdrucken auf

* Vgl. Schmudde, l. c. S. 333.
** Vgl. Schmudde, l. c. S. 352.

Schwierigkeiten. So zeigen seine Fig. 22 und 23 eine Abhängigkeit des Radiometereffekts von den Abständen des Flügels $\overline{WF}$ und $\overline{KF}$, obwohl der Abstand $\overline{KW}$ und die Temperaturdifferenz der beiden Platten, d. h. das Temperaturgefälle, konstant ist. Während Gasvariationen im größeren Maßstab nicht durchgeführt sind, wurde im Rahmen der Arbeit den Abstandsvariationen ein etwas größerer Platz eingeräumt. Sie führten zu einer Kurve (Schmudde, Fig. 24). die für symmetrische Stellung des Flügels die Kraftgröße bei gleichem hohen Druck im Bereich von $\overline{WF} = 5$ bis 18 mm gibt. Wenn wir versuchen, mit diesem Material die auf S. 353/54 aufgeworfene Frage zu entscheiden, ob für den Radiometereffekt bei hohem Druck der Temperaturgradient oder der Quotient von Weglänge λ und Abstand d maßgeblich ist, so kommen wir ebenfalls zu keiner eindeutigen Aussage.

Untersuchung Martin. Bei dieser Londoner Dissertationsarbeit sollen die Kräfte beim Einplattenradiometer in Abhängigkeit vom Gasdruck, von der Natur des Gases, dem Abstand zwischen Flügel und warmer Wand und der Temperaturdifferenz gemessen werden*.

Leider ist aber trotz dieses Programms, das dem unsrigen entspricht, eine Vergleichsmöglichkeit mit unserer Untersuchung nicht vorhanden. Die Arbeit, die ein Jahr nach der letzten der genannten Radiometeruntersuchungen erschienen ist, berücksichtigt bei der Wahl der Versuchsanordnung ähnliche Gesichtspunkte, wie sie für Schmudde und uns maßgebend waren. Dagegen baut Herr Martin nicht von den bereits vorliegenden Untersuchungen aus weiter, die er übrigens auch nicht erwähnt. Herr Martin benutzt im Gegensatz zu Schmudde und uns keinen „Kondensator", sondern eine fast punktförmige Warmfläche (2×2 mm). Es wird von kleinen Drucken beginnend nur bis 0,12 mm Druck gemessen. Die Gasvariationen beschränken sich auf Luft und Wasserstoff. Das Maximum des ersten Gases wird bei 0,07 mm gemessen, das von Wasserstoff bei 0,13 mm vermutet. Dazu sei bemerkt, daß diese Zahlenwerte für den maximalen Druck entsprechend unserer Gleichung (8) im Verhältnis der Weglängen stehen. Die an sich ausführlich durchgeführten Variationen des Abstandes Flügel—Warmfläche $\overline{FW}$ zwischen 3 und 8 mm geben ein ganz anderes Bild vom Einfluß des Abstandes als bei uns, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß Herr Martin eine gegenüber dem Abstand kleine Heizfläche benutzt. So wird z. B. im Gegensatz zu uns nicht gefunden, daß der Radiometer-

* Vgl. Martin, l. c. S. 97.

effekt bei kleinem Druck vom Wandabstand unabhängig wird. Auch die anderen Resultate Herrn Martins über die Abstandsabhängigkeit (keine Druckabhängigkeit des Maximums bei Abstandsänderung) sind schon aus dem genannten Grunde mit den unsrigen nicht vergleichbar.

9. Zusammenfassung zu Teil I und II.

Durch die Veröffentlichung unserer Untersuchungen in zwei Teilen ist das Material zerstreut. Wir geben daher hier eine Zusammenstellung der wichtigen Punkte des Experiments und der Ergebnisse.

1. Versuchsanordnung. Es wird für die Versuche das „Einplattenradiometer im Wärmestrom" gewählt. Der Flügel hängt dabei zwischen und parallel einer warmen und kalten Wand. Durch eine magnetisch betätigte Torsionseinrichtung wird der Flügel stets in die Ausgangslage senkrecht zum Wärmestrom zurückgedreht.

2. Auswertung. Die unmittelbar gemessenen Radiometerkräfte werden auf konstante Übertemperatur der warmen Folie umgerechnet. Nach Ergänzungsversuchen wird der Fehler durch Miterwärmung der kalten Wand zahlenmäßig abgeschätzt.

3. Temperaturabhängigkeit. Der Radiometereffekt ist im ganzen Untersuchungsbereich der Übertemperatur der warmen Fläche proportional.

4. Druckabhängigkeit. Bei kleinen Drucken wird der Radiometereffekt in Übereinstimmung mit bisheriger Kenntnis dem Druck proportional gefunden, wobei sich zahlenmäßige Übereinstimmung mit Knudsen zeigt.

Eine Ausnahme davon machen die leichten Gase H_2 und He, doch nur dann, wenn die Platinwände und der Flügel blank sind, während sie sich nach Schwärzung des Platins mit Platinmohr dem Verlauf der übrigen Gase einpassen (Akkommodationskoeffizient!).

Bei großen Drucken wird der Radiometereffekt in Übereinstimmung mit sonstiger Kenntnis dem Druck umgekehrt proportional gefunden.

Genaue Untersuchung des Kurvenverlaufs bei großem Druck gibt in Übereinstimmung mit Schmudde gewisse Abweichungen vom hyperbolischen Verlauf.

5. Gasabhängigkeit. Bei kleinen Drucken wird in Übereinstimmung mit Knudsen Unabhängigkeit des Effektes vom Gase gefunden. (Über die Ausnahme leichter Gase siehe 4.).

Bei großem Druck wird in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden, daß der Effekt dem Quadrat der freien Weglänge des betreffenden Gases (Weglängen verschiedener Gase bei gleichem Druck gemessen) proportional ist.

Für das Maximum des Radiometereffekts zeigt sich: Druck- und Höhenlage des maximalen Effekts sind der freien Weglänge (bei gleichem Druck gemessen) proportional.

Das Maximum des Radiometereffekts tritt unabhängig vom Gase dann auf, wenn die freie Weglänge der Gasmolekeln gerade einen bestimmten Wert erreicht.

6. Wandeinfluß. Im Gebiet kleiner Drucke zeigt sich in Übereinstimmung mit Knudsens Theorie die Entfernung der Wände ohne Einfluß auf die Größe des Effektes.

Die Verringerung des Wandabstandes wirkt für das Radiometermaximum im Sinne der Wahl eines Gases größerer freier Weglänge.

Bei symmetrischer Wandstellung und einem Abstand von 2 bzw. 10 mm tritt in unserer Apparatur das Maximum des Radiometereffekts dann auf, wenn die freie Weglänge rund viermal in dem Abstand zwischen Flügel und warmer Wand aufgeht.

Der Einbau eines Schutzringes macht in den untersuchten Fällen die Stellung der kalten Wand einflußlos.

7. Flügel. Messungen mit einem Platinflügel von 0,01 mm, 0,02 mm Dicke und einem Glimmerflügel geben bei gleicher Flügelform und Größe gleichen Effekt.

Bei Vergrößerung des Flügelrandes (Gitterflügel) wird bei großem Druck eine erhebliche Steigerung des Effekts beobachtet.

8. Radiometergleichung. Die Gesetzmäßigkeiten über die Druck- und Gasabhängigkeit lassen sich, indem man von den beiden Grenzgebieten kleinen und großen Drucks ausgeht, in eine einfache Gleichung zusammenfassen. Das Radiometermaximum wird dabei als die Überlagerung der den zwei Grenzgesetzen entsprechenden Erscheinungen deutbar.

Bei Benutzung der Ergebnisse von 4 und 5 läßt sich die Radiometergleichung auf die einfache Form bringen:

$$2\,\frac{R_m}{R} = \frac{\lambda}{\lambda_m} + \frac{\lambda_m}{\lambda},$$

wobei bedeutet: R = Radiometerkraft beim Druck p, R_m = Radiometerkraft am Maximum; λ = freie Weglänge beim Druck p, λ_m = freie Weglänge am Maximum, die nach 5. nur noch eine Konstante der Apparatur (nicht der verschiedenen Versuchsgase) ist.

Berlin, Forschungs-Institut der AEG, im November 1930.

Einige Beiträge zu Wärmeleitungsfragen.

Von **E. Brüche** in Berlin und **W. Littwin** in Danzig.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930.)

Der Widerstand und damit die Temperatur einer durch konstanten Strom erwärmten Platinfolie wurde in dreizehn Gasen bei Drucken zwischen 10^{-5} und 1 mm Quecksilbersäule gemessen. In diesem Druckbereich läßt sich die Temperatur durch eine drei- bzw. vierkonstantige Formel genau darstellen. Von den Konstanten lassen sich drei deuten, und zwar entsprechen ihnen: Strahlung und Wärmeableitung des Haltegestells, Wärmeleitfähigkeit bei großen Drucken und freie Weglänge. — Als Nebenresultat folgt, daß Krypton eine extrem kleine Wärmeleitfähigkeit hat, die kleiner ist als die kleinste bisher bekannte Gas-Wärmeleitfähigkeit.

Vorliegende Arbeit stellt einen Teil einer Radiometeruntersuchung* dar, die von Herbst 1926 bis Winter 1927/28 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt wurde. Bei diesem Teil der Untersuchung ergaben sich einige Resultate über Wärmeleitungsfragen, die im besonderen für die Kenntnis der Wärmeleitungsmanometer von Interesse sind**. Wir haben uns daher zu einer kurzen, aber selbstständigen Veröffentlichung unter diesem Gesichtspunkt entschlossen.

Eine Platinfolie, durch die ein elektrischer Strom konstanter Stärke geleitet wird, ist in einen Raum eingeschlossen, der mit verschiedenen Gasen unter verschiedenen Drucken gefüllt werden kann. Beobachtet wird die Temperatur, die sich bei bestimmter Gasart und bestimmtem Gasdruck einstellt. Es soll versucht werden, die Meßergebnisse durch genaue, aber möglichst einfache Formeln darzustellen und die Konstanten dieser Formeln physikalisch zu deuten.

1. Versuchsanordnung.

Unsere Anordnung entsprach im Prinzip derjenigen Schleiermachers*** zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen. Von derartigen Apparaten unterschied sie sich insofern, als sie ganz den Bedürfnissen der erwähnten Radiometeruntersuchung angepaßt war. Sie

---

* E. Brüche u. W. Littwin, ZS. f. Phys. **52**, 318, 1928 und in diesem Heft vorhergehende Arbeit.

** Über eine ältere Untersuchung ähnlicher Art vgl. F. Soddy u. A. J. Berry, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 254, 1910.

*** A. Schleiermacher, Ann. d. Phys. **34**, 623, 1888; **36**, 346, 1889.

war daher auch nicht zu quantitativen Messungen der Wärmeleitfähigkeit verwendbar. Die in physikalischer Hinsicht geringe Definiertheit scheint uns indessen für unsere Aufgabe durchaus kein Nachteil zu sein, da gegenüber unserem Wärmeleitungsmanometer mit seinen stark hervortretenden „Nebenumständen" (erhebliche Wärmeableitung der Zuleitungen usw.) ein Instrument zweckmäßiger Bauart nur einfachere, keineswegs aber kompliziertere Benutzungsformeln haben wird.

Den *eigentlichen Versuchsapparat* zeigt Fig. 1. Den wichtigsten Teil bildet die Platinfolie P von 25×60 mm Größe und 0,01 mm Dicke, an die in 34 mm Abstand voneinander zwei Platindrähte von 0,06 mm Durchmesser zur Spannungsmessung angeschweißt waren. Diese Folie wurde an den Enden durch federnde Messingbleche gehalten, die gleichzeitig als Stromzuführung zur Folie dienten. Der ganze Apparat war auf einer starken Kupferplatte aufgebaut, die den Rezipiententeller für eine Glasglocke bildete.

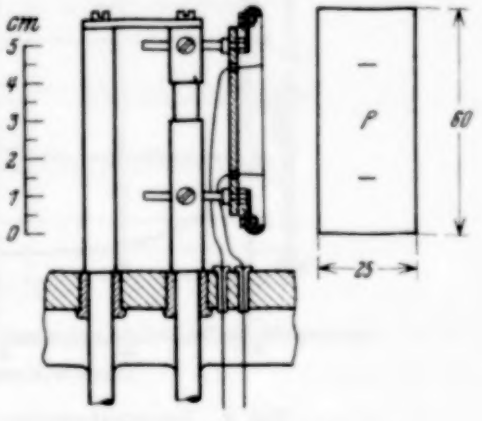


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Die *elektrische Meßanordnung* bestand aus einer Brückenschaltung, durch die der Widerstand der Platinfolie mit einem Normalwiderstand von 0,01 Ohm verglichen wurde, wodurch der Widerstand der Platinfolie bis auf hundertstel Prozent bestimmt wurde.

Eine *Umrechnung der Meßwerte* erfolgte in zweierlei Hinsicht. Zunächst wurde von den direkt gemessenen Widerstandswerten auf Übertemperaturen umgerechnet. Das geschah aus Gründen der Anschaulichkeit, und zwar mittels einer besonders aufgenommenen Eichkurve, obwohl zur Charakterisierung des Wärmezustandes der Folie und zu den anschließenden Betrachtungen auch die Benutzung der Widerstandswerte ausgereicht hätte. Die zweite „Umrechnung" ist eine Reduktion folgender Art. Bei den Versuchen war es unsere Absicht, der Folie in jeder Sekunde die gleiche Menge Heizenergie zuzuführen. Doch wird diese Bedingung durch Konstanz des Heizstroms nicht vollständig erfüllt, da der Widerstand der Folie bei verschiedenen Temperaturen nicht den genau gleichen Wert hat. Die Umrechnung der Temperaturwerte von konstantem Stromfluß auf konstante Energiezufuhr machte bei höheren Temperaturen Reduktionen von mehreren Prozent aus.

2. *Temperaturkurve der Luft.*

Betrachten wir nun eine spezielle Versuchsreihe von Temperaturmessungen in ihrer Druckabhängigkeit, um einen Eindruck von dem Gesamtverlauf der Temperaturkurve und der Genauigkeit der Messungen zu erhalten.

Wir wählen dazu eine Versuchsreihe an Luft aus, die sich über den Bereich von 10^{-5} bis 760 mm erstreckt.

In Fig. 2 sind die sich bei 2,5 A Heizstrom ausbildenden Temperaturdifferenzen ΔT (gegen Zimmertemperatur) bis zum Druck 0,5 mm im doppelt linearen Diagramm eingetragen. Wir sehen, daß die Temperatur-

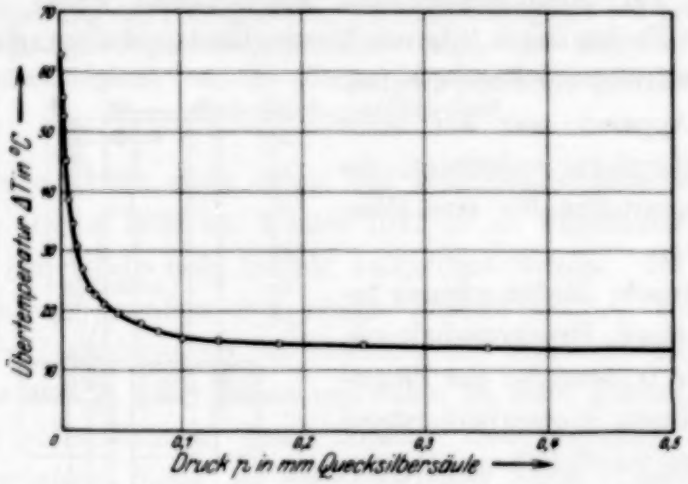


Fig. 2. Temperaturkurve der Luft im linearen Diagramm.

differenz beim Druck Null (Kühlung mit flüssiger Luft!) eine bestimmte Größe hat, die durch die Strahlung und Wärmeableitung des Gestells bestimmt ist. Bei Übergang zu höheren Drucken nimmt die Temperatur mehr und mehr ab und erreicht schließlich bei hohem Druck einen zweiten Grenzwert.

Um alle Druckgebiete (acht Zehnerpotenzen) gleich gut überschauen zu können, sind die Versuchspunkte in Fig. 3 in einem linear-*logarithmischen* Diagramm eingetragen.

Entsprechend dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse im linearen Diagramm zeigt sich im logarithmischen Diagramm eine Asymptote ΔT_0. Dann folgt zwischen 10^{-3} und 10^{-1} mm ein steiler Abfall, bis sich die Kurve bei großem Druck der Asymptote ΔT_∞ nähert. Bei noch höheren Drucken (über 100 mm) fällt, was das erste Diagramm nicht mehr zeigen konnte, und uns in diesem Zusammenhang auch nicht interessiert, die Kurve abermals ab.

Besonders hingewiesen sei auf die relativ geringe Streuung und die gute Reproduzierbarkeit der Versuchspunkte. Die eingetragenen Punkte stammen aus verschiedenen Versuchsreihen, die in größeren zeitlichen Abständen aufgenommen wurden.

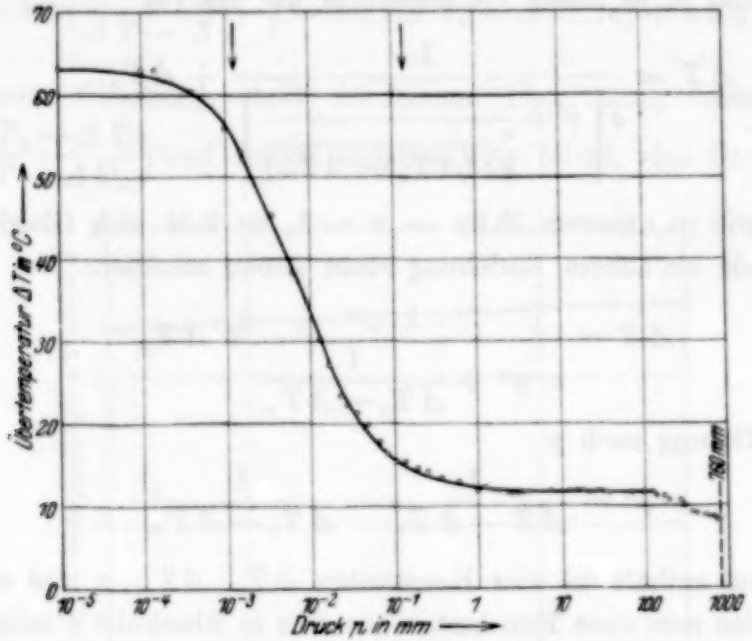


Fig. 3. Temperaturkurve der Luft im linear-logarithmischen Diagramm.

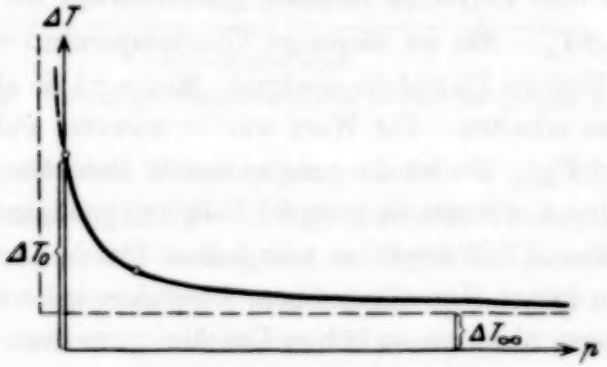


Fig. 4. Schema der Temperaturkurve.

3. Aufstellung der Kurvengleichung.

Die Erwägungen, welche zu der formelmäßigen Erfassung der Temperaturkurve führen, gehen von der Ähnlichkeit dieser Kurve mit der Hyperbel oder allgemeiner mit der Polytrope aus.

Wir wollen probeweise annehmen, daß die Temperaturkurve tatsächlich eine Polytrope sei. Ihre Asymptoten seien derart verschoben, wie es Fig. 2 zeigt und Fig. 4 nochmals schematisiert.

Diese Verschiebung der gestrichelt miteingetragenen Polytropenasymptoten gegen die Achsen des $\Delta T/p$-Systems ist derart, daß die Kurve auf der ΔT-Achse den Wert ΔT_0 abschneidet und ihre Druckasymptote den Abstand ΔT_∞ von der p-Achse hat. Bezeichnen wir den Polytropenexponenten mit n, so lautet die Gleichung der Kurve:

$$\Delta T = \frac{1}{c\left[p + \frac{1}{\sqrt[n]{c\,(\Delta T_0 - \Delta T_\infty)}}\right]^n} + \Delta T_\infty. \tag{1}$$

Ist — wie in unserem Falle — $n \sim 1$, so läßt sich Gleichung (1) durch folgende einfachere Beziehung recht genau annähern*:

$$\Delta T = \frac{1}{c \cdot p^n + \frac{1}{\Delta T_0 - \Delta T_\infty}} + \Delta T_\infty \tag{1a}$$

oder bei Auflösung nach p

$$c \cdot p^n = \frac{1}{\Delta T - \Delta T_\infty} - \frac{1}{\Delta T_0 - \Delta T_\infty}. \tag{2}$$

Die Gleichung enthält die vier Konstanten ΔT_0, ΔT_∞, c und n.

Wir wollen nun diese Konstanten aus dem in Abschnitt 2 mitgeteilten Versuchsmaterial für Luft bestimmen und untersuchen, ob unsere Annahme, daß es sich um eine Polytrope handelt, gerechtfertigt ist.

Konstante ΔT_0. Sie ist diejenige Übertemperatur, bis zu der sich beim Gasdruck Null die Platinfolie erwärmt. Man wird sie also als Vakuumwert unmittelbar erhalten. Ihr Wert war in unserem Falle 63° C.

Konstante ΔT_∞. Sie ist die entsprechende Grenztemperatur für unendlich hohen Druck, die man in unserem Falle mit genügender Genauigkeit als Mittel aus den ΔT-Werten bei sehr hohen Drucken zwischen 10 und 100 mm erhalten kann. Im allgemeinen, besonders bei wertvollen Gasen, hatten wir indessen nicht bei so hohen Drucken gemessen. Den gesuchten Grenzwert bestimmten wir daher in bekannter Weise als Ordinatenabschnitt bei der Auftragung der ΔT-Werte über $1/p$. Aus Fig. 5, in der das für das Luftbeispiel durchgeführt ist, erhält man: $\Delta T_\infty = 11{,}8°$ C.

Konstanten c *und* n. Sind erst die Grenzwerte ΔT_0 und ΔT_∞ festgelegt, so lassen sich die Konstanten c und n, die das Mittelgebiet der

* Ein Bedenken gegen unsere vereinfachte Gleichung wollen wir nicht verschweigen. Die Formel gibt nämlich das Einmünden in die Grenzübertemperatur ΔT_0 prinzipiell nicht richtig wieder. Das erkennt man leicht, wenn man nach Gleichung (1a) die erste Ableitung von ΔT nach p für die Stelle $p = 0$ untersucht.

Temperaturkurve bestimmen, leicht erhalten. Es folgt nämlich aus Gleichung (2):

$$\frac{\Delta T_0 - \Delta T}{\Delta T - \Delta T_\infty} = [(\Delta T_0 - \Delta T_\infty)\, c]\, p^n \tag{3}$$

oder

$$\log\left(\frac{\Delta T_0 - \Delta T}{\Delta T - \Delta T_\infty}\right) = \log[(\Delta T_0 - \Delta T_\infty)\, c] + n \log p. \tag{4}$$

Die letzte Gleichung stellt in einem Diagramm, dessen Ordinate $\log\left(\frac{\Delta T_0 - \Delta T}{\Delta T - \Delta T_\infty}\right)$ und dessen Abszisse $\log p$ bildet, eine Gerade dar mit

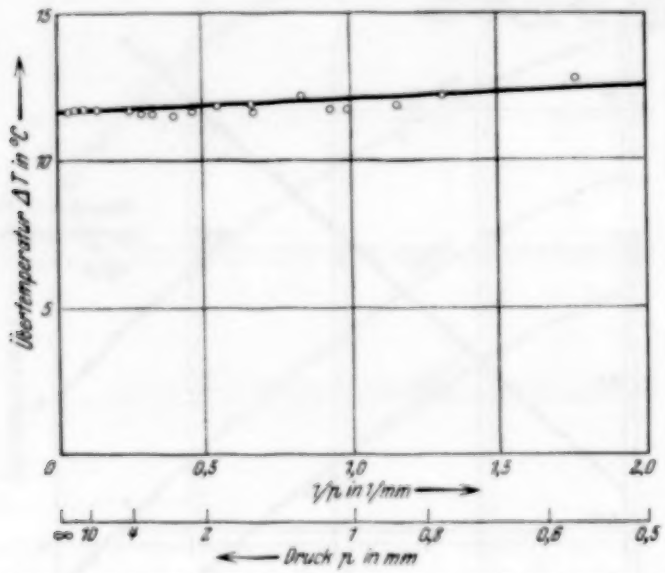


Fig. 5. Verlauf der Temperaturkurve in Luft bei großem Druck.

einer Neigung, die dem Polytropenexponenten n gleich ist, und einem Ordinatenabschnitt $\log[(\Delta T_0 - \Delta T_\infty)\, c]$, der die Errechnung von c erlaubt.

Durchgeführt ist die Auftragung in Fig. 6 für die durch die beiden Pfeile in Fig. 3 eingegrenzten Versuchspunkte, d. h. für die Punkte, die in dem Gebiet starken Abfalls liegen. Wir erhalten tatsächlich innerhalb der Versuchsschwankungen eine Gerade. Damit ist der Polytropenansatz als gerechtfertigt bewiesen. Für die Zahlenwerte der gesuchten Konstanten ergeben sich bei Druckmessung in 10^{-4} mm Quecksilbersäule: $c = 0{,}000368$ und $n = 0{,}93$. Der Exponent ist also fast 1, d. h. die allgemeine Polytrope ist in Annäherung als Hyperbel aufzufassen*.

* Wegen des Ergebnisses, daß der Exponent n nahezu 1 ist, könnte man versuchen, das Versuchsmaterial durch nur drei Konstanten darzustellen. Man hätte dann willkürlich $n = 1$ zu setzen. Es bedeutet das, daß man durch die Punkte im Schaubild Fig. 6 eine Gerade mit der Neigung 45° hindurchlegt. Das wird einen anderen Ordinatenabschnitt und damit einen anderen Wert c.

Die *exakte Gleichung* lautet somit nach Einsetzung der Konstanten für unseren Fall der Luftkurve:

$$\Delta T = \frac{1}{0{,}000368\, p^{0{,}93} + 0{,}0196} + 11{,}8. \qquad (5)$$

Mit welcher Genauigkeit sie mit den Versuchspunkten übereinstimmt, erkennt man aus Fig. 3, denn die dort eingezeichnete ausgezogene Kurve, die der Leser als die unmittelbar durch die Punkte hindurchgelegte Kurve aufgefaßt haben wird, ist die durch obige Gleichung dargestellte Funktion.

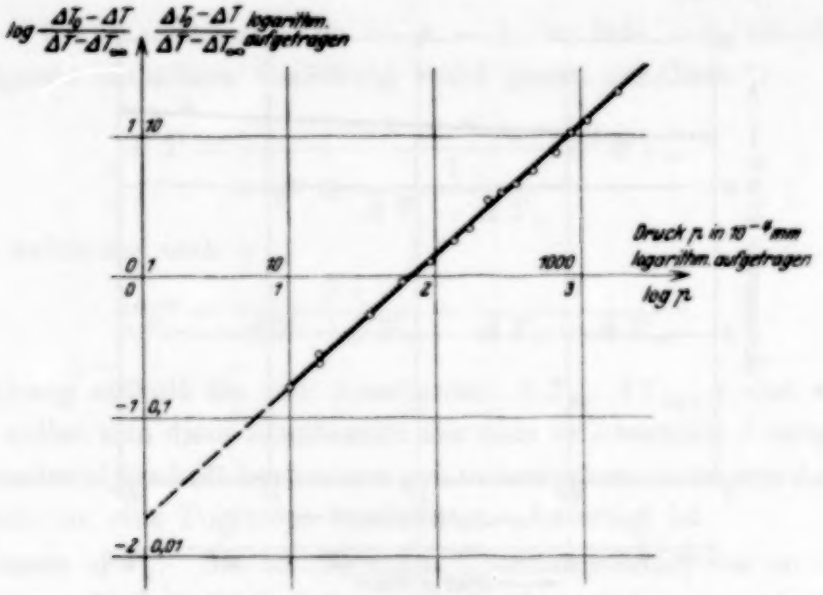


Fig. 6. Bestimmung der Konstanten c und n durch geeignete doppelt-logarithmische Auftragung der Temperaturkurve.

4. *Gesamtes Material in Gleichungsform.*

Nachdem wir die Gleichung der Übertemperaturkurve an dem Beispiel der Luft aufgestellt und diskutiert haben, können wir nun aus dem gesamten Material leicht die Gleichungskonstanten bestimmen, die für andere Gase und andere Versuchsbedingungen gelten.

Wir haben zwei große Versuchsreihen durchgeführt. Die erste Reihe mit blanker Platinfolie, die zweite Versuchsreihe mit geschwärzter Platin-

---

bedingen, dessen Größe noch davon abhängt, bei welchem Druckwert man vollständige Übereinstimmung zwischen exakter und angenäherter Gleichung wünscht, d. h. zu welchem Druckwert man den Schnittpunkt der beiden Geraden verlegt. — Die Anschmiegung einer im Falle der Fig. 6 probeweise durchgeführten Annähe ung war so gut (maximal $\pm 2\%$ Abweichung der Näherungskurve von den Versuchspunkten), daß die Näherungsformel für die meisten Zwecke ausreichen dürfte.

folie. Die erste Versuchsreihe, aus der auch die oben behandelte Luftkurve entnommen ist, gab die allgemeineren Verhältnisse ($n \neq 1$), weswegen wir sie zur ausführlicheren Diskussion benutzen wollen. Es ist außerdem diejenige Versuchsreihe, die mit der größeren Anzahl von Gasen durchgeführt wurde.

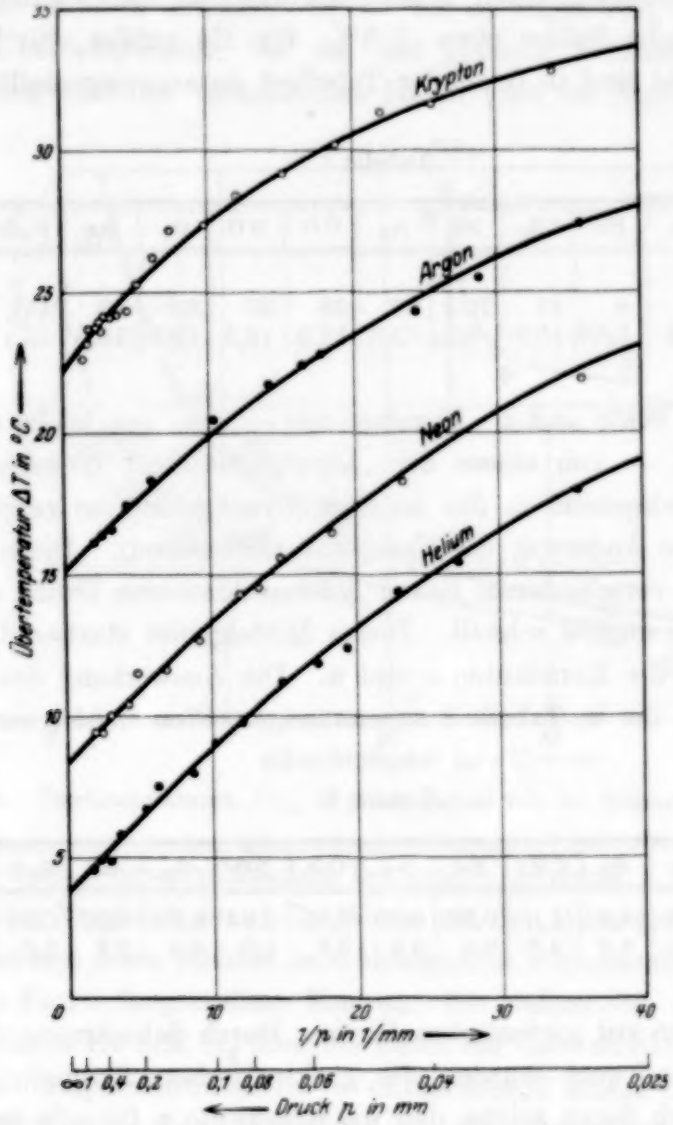


Fig. 7. Verlauf der Temperaturkurven in den Edelgasen bei großem Druck.

a) Messungen mit blankem Platin. Zahlenwert von ΔT_0. Die Grenztemperaturdifferenz ΔT_0, in die sämtliche Gaskurven beim Druck Null münden, hatten wir für Luft bestimmt. Sie betrug $\Delta T_0 = 63^0$ C.

Zahlenwert von ΔT_∞. Zur Erlangung der Konstanten ΔT_∞, die den Kurvenverlauf bei großen Drucken bestimmen, wurden die ΔT-Werte

über $1/p$ aufgetragen, wie es in Abschnitt 3 beschrieben wurde. In Fig. 7 ist diese Auftragung für die Edelgase He, Ne, Ar, Kr dargestellt. Wir finden die interessierende Grenz-Übertemperatur bei dieser Umkehrung des Abszissenmaßstabs als Ordinatenabschnitt. Sie ergibt sich auf diese Weise mit einer zufriedenstellenden Genauigkeit, deren Abschätzung aus der Streuung der eingezeichneten Einzelpunkte leicht möglich ist. Für Ar wäre der mögliche Fehler etwa $\pm 3\%$, für He größer, für Kr kleiner. Ihre Zahlenwerte sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Gas:	H_2	He	CH_4	Ne	N_2	CO	NO	O_2	Ar	N_2O	CO_2	Kr
Molekulargewicht .	2	4	16	20,2	28	28	30	32	40	44	44	83
ΔT_∞ . . .	3,3	3,6	10,3	8,2	12,3	12,9	12,3	12,3	15,0	15,4	15,4	22,2

Zahlenwerte von c und n. Kommen wir — man vergleiche dazu nochmals die Fig. 3 — von einem der „asymptotischen" Grenzwerte ΔT_∞ oder ΔT_0 fortschreitend in das mittlere Druckgebiet, so zeigt sich eine immer schnellere Änderung der Temperaturdifferenzen. Diese Änderung beginnt bei den verschiedenen Gasen bei verschiedenem Druck und erfolgt dann mehr oder minder schnell. Dieses Mittelgebiet starker Änderungen charakterisieren die Konstanten c und n. Die Auswertung des Versuchsmaterials ergibt die in Tabelle 2 zusammengestellten Zahlenwerte:

Tabelle 2.

Gas:	H_2	He	CH_4	Ne	N_2	CO	NO	O_2	Ar	N_2O	CO_2	Kr
n	1,0	1,0	1,0	0,98	0,95	0,95	0,94	0,97	0,90	0,91	0,89	0,84
$10^4 \cdot c$ . . .	2,3	1,3	4,5	2,0	3,6	3,6	4,0	3,4	2,8	5,0	5,1	5,0

b) Messungen mit geschwärztem Platin. Durch Schwärzung der Platinfolie mit Platinschwarz wurden die gaskinetischen Erscheinungen vereinfacht, was sich daran zeigte, daß die Konstante n für alle Gase in den gleichen Wert ~ 1 überging. Das Experiment ergab folgende Zahlenwerte für ΔT_∞ und c:

Tabelle 3.

Gas:	H_2	He	CH_4	Ne	N_2	O_2	Ar	CO_2
ΔT_∞ . . .	2,6	3,3	6,6	6,0	7,2	7,7	9,1	8,8
$10^4 \cdot c$ . . .	59	43	143	46	104	82	82	173

5. *Deutung der Konstanten.*

Wir kommen nun zu dem Vergleich der ermittelten Konstanten mit gaskinetischen Daten oder der Frage: Welche gaskinetischen Vorgänge bestimmen den Verlauf der Übertemperaturkurven?

ΔT_0 und Wärmeableitung des Gestells. Die Übertemperatur ΔT_0, die sich im Vakuum einstellt, ist — wie es schon ausgeführt wurde — diejenige Übertemperatur, bei der der gesamte Wärmezustrom gerade dem Abstrom über den metallischen Halter plus der Strahlung gleich ist.

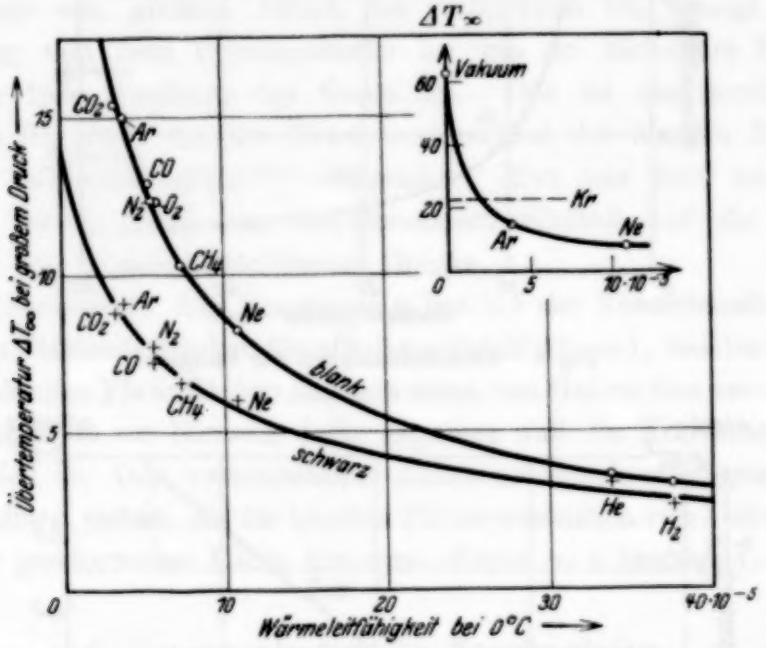


Fig. 8. Übertemperaturen ΔT_∞ in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit.

ΔT_∞ und Wärmeleitfähigkeit bei großen Drucken. Trägt man zum naheliegenden Vergleich der ΔT_∞-Werte mit den Wärmeleitfähigkeiten bei großen Drucken diese Größen in Abhängigkeit voneinander auf, so erhält man die in Fig. 8 dargestellten Kurven. Sie steigen von den extrem gutleitenden Gasen He und H_2 über die Reihe der Gase mittlerer Leitfähigkeit zur Vakuumtemperaturdifferenz — entsprechend einem Gas der Wärmeleitfähigkeit Null — an. Dieser einfache Zusammenhang ist nicht weiter verwunderlich, denn unsere Anordnung ist mit den Vorrichtungen, wie sie nach Schleiermacher zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit viel benutzt werden*, eng verwandt.

Infolge des durch Fig. 8 dargestellten Zusammenhangs läßt sich unsere Anordnung auch zur relativen Festlegung von Wärmeleitfähigkeiten be-

* Z. B. S. Weber, Ann. d. Phys. **82**, 502, 1927.

nutzen. So wird man für das unseres Wissens bisher nicht untersuchte Krypton, das eine extrem kleine Leitfähigkeit hat, aus der Extrapolation der in Fig. 8 dargestellten Kurve für blankes Platin (siehe das Teilbild im Diagramm oben rechts) einen Wert folgern, der bei rund $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ liegt.

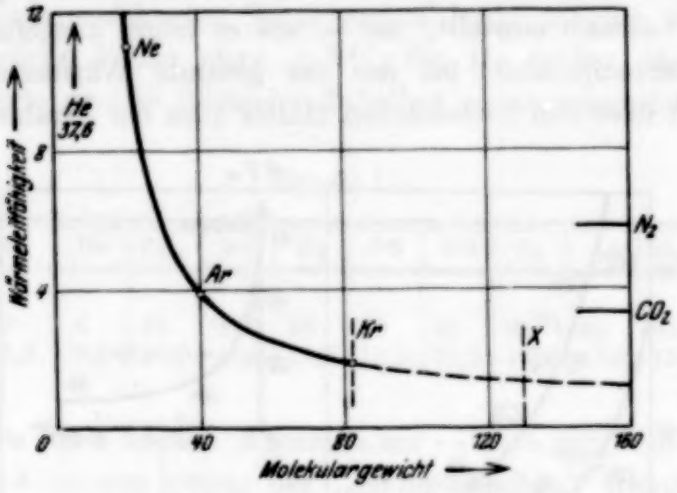


Fig. 9. Wärmeleitfähigkeit der Edelgase.

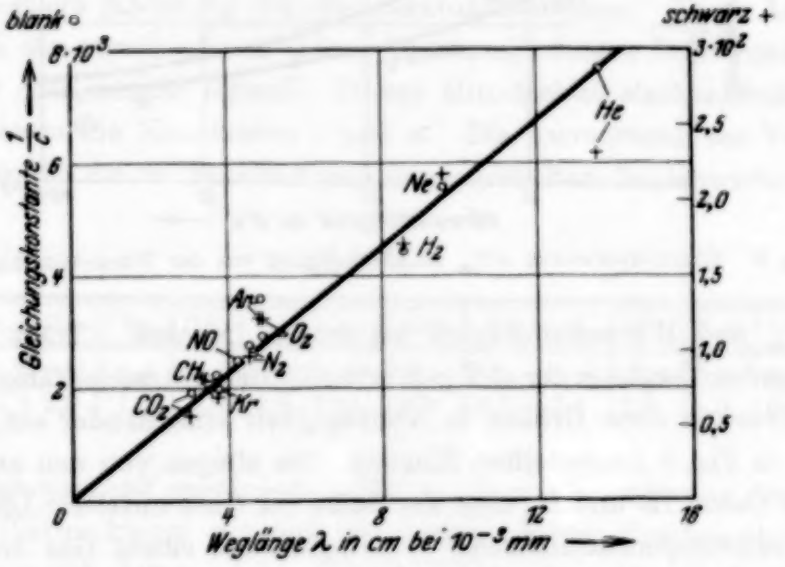


Fig. 10. Zusammenhang der Gleichungskonstanten c mit der Weglänge λ.

Es ist das ein Zahlenwert, der noch wesentlich unter dem der wenig ableitenden Gase N_2, CO_2 und Ar liegt. Die in der Edelgasreihe stark sinkende Leitfähigkeit, die sich übrigens in der Kurvenlage der Fig. 7, besonders deutlich zeigt, läßt weiterhin vermuten, daß Xenon einen ganz extrem geringen Wert hat. Die Auftragung der Fig. 9 führt auf einen

Wert, der etwa ein Drittel der kleinsten bisher bekannten Gaswärmeleitfähigkeit (CO_2, N_2O) beträgt*.

c und freie Weglänge. Versucht man die c-Werte der Tabellen 2 und 3 mit Gaskonstanten in Zusammenhang zu bringen, so findet man trotz der relativ starken Einzelschwankungen einen linearen Zusammenhang mit der freien Weglänge. Diese Abhängigkeit ist in Fig. 10 graphisch dargestellt. Da die Konstante $\frac{1}{c}$ die Hyperbelkonstante $\left(x \cdot y = \frac{1}{c}\right)$ bzw. die entsprechende Polytropenkonstante darstellt und damit für den Beginn des Anstiegs von großem Druck her maßgeblich ist, erfolgt also die Abweichung von dem Grenzzustande bei um so kleinerem Druck, je kleiner die freie Weglänge des Gases ist. Das ist ein durchaus verständliches Resultat, das den Erscheinungen bei der inneren Reibung** und beim Radiometereffekt*** entspricht. Hier wie dort ist die freie Weglänge der Molekeln von bestimmendem Einfluß auf die Kurvengestaltung des Gebiets mittelkleiner Drucke.

Die Konstante n. Die Konstante n hat bei der Versuchsreihe mit geschwärzten Platinoberflächen für alle Gase den Wert ~ 1, bei der Versuchsreihe mit blanken Platinflächen dagegen einen von Gas zu Gas verschiedenen Wert. Damit ist ein Hinweis dafür gegeben, daß die Konstanten n mit den von Gas zu Gas verschiedenen Akkomodationskoeffizienten**** in Zusammenhang stehen, die für blankes Platin wesentlich von 1 abweichende Werte, für geschwärztes Platin hingegen Werte ~ 1 besitzen†.

6. *Zusammenfassung der Hauptergebnisse.*

1. Die Temperatur einer mit konstanter Wärmezufuhr mäßig erwärmten Platinfolie (geschwärzt) läßt sich in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck p durch eine Hyperbel mit verschobenen Achsen darstellen.

2. Die dreikonstantige Hyperbelgleichung lautet, wenn ΔT die Übertemperatur und p den Druck bezeichnet:

$$c \cdot p = \frac{1}{\Delta T - \Delta T_\infty} - \frac{1}{\Delta T_0 - \Delta T_\infty}.$$

* Diese Tatsache könnte von Wichtigkeit werden, wenn es sich (ähnlich wie in der Glühlampentechnik) darum handelt, einen Glühdraht in einer wenig Wärme ableitenden Gasatmosphäre hohen Druckes glühen zu lassen.

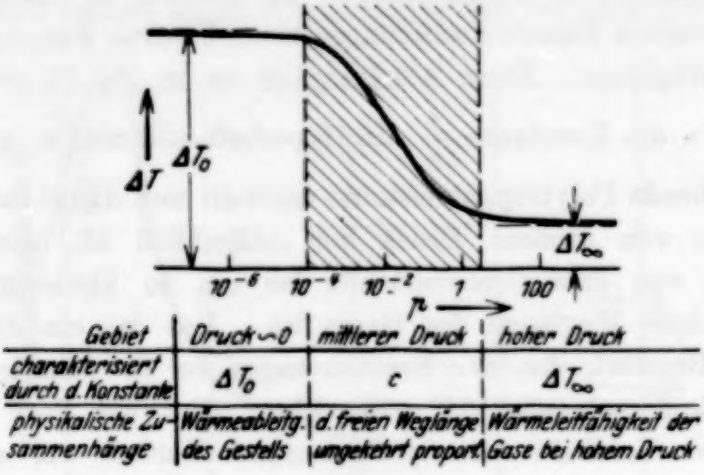
** M. Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, 75, 1909.

*** E. Brüche u. W. Littwin, ZS. f. Phys. **52**, 318, 1928 und vorhergehend abgedruckte Arbeit.

**** M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 593, 1911.

† M. Knudsen, Ann. d. Phys. **6**, 129, 1930.

3. Was die drei Konstanten c, ΔT_0 und ΔT_∞ bedeuten, welchen Einfluß sie auf die Gestalt der Temperaturkurve haben und mit welchen Gaskonstanten sie in Zusammenhang stehen, zeigt folgendes Schema:



Gebiet	Druck ~ 0	mittlerer Druck	hoher Druck
charakterisiert durch d. Konstante	ΔT_0	c	ΔT_∞
physikalische Zusammenhänge	Wärmeableitg. des Gestells	d. freien Weglänge umgekehrt proport.	Wärmeleitfähigkeit der Gase bei hohem Druck

Fig. 11.

4. Bei Verwendung blanker Platinfolien anstatt geschwärzter und wenn eine besonders genaue Darstellung gewünscht wird, ist die Hyperbel durch eine Polytrope zu ersetzen.

5. Als Nebenresultat wird erhalten, daß Krypton die extrem kleine Wärmeleitfähigkeit von $\sim 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ bei 0^0 C besitzt und daß sich für Xenon ein noch kleinerer Wert vermuten läßt.

Berlin, Forschungs-Institut der AEG, im November 1930.

Über Detektoren.

Von **Georg Siemens** und **Walter Demberg** in Münster i. W.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1930.)

§ 1. Einleitung. Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der aus dem hiesigen Institut hervorgegangenen Arbeiten über denselben Gegenstand von F. Trey*, H. Lüke**, Th. Sieger*** und J. Vrede****.

Der letztere hat eine große Auswahl von künstlich hergestellten Stoffen auf ihre Detektorwirkung untersucht. Bei keinem von diesen konnte er im absolut reinen Zustand eine Detektorwirkung nachweisen; auch das in der Technik viel benutzte PbS zeigt, wenn es durch mehrmalige Destillation im Vakuum von allen Verunreinigungen befreit war, keine Spur einer Gleichrichtung. Vrede hat, um die Erscheinungen zu erklären, eine Arbeitshypothese aufgestellt, die kurz erwähnt sei, weil sie den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildet. Nach dieser Hypothese hat man zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Elektronen sich in der Gegenelektrode schneller oder langsamer bewegen, als sie aus der Spitzenelektrode austreten oder in sie hineindringen. In beiden Fällen bilden sich in der Gegenelektrode um die Berührungsstelle der Spitze Raumladungen aus. In Anlehnung an die bekannte Theorie über den lichtelektrischen Effekt von Gudden und Pohl nimmt Vrede weiter an, daß eine negative Raumladung das Kristallgitter stört, infolgedessen es stärker Elektronen abdissoziiert, dagegen eine positive Raumladung den Kristall verfestigt, so daß diese Stelle einen großen Widerstand darstellt. Es wird somit je nach dem Vorzeichen der Raumladung der Strom verstärkt bzw. geschwächt. Die Hypothese vermag die mannigfachen bei den Detektoren beobachteten Erscheinungen zu erklären, wie das Vrede im einzelnen nachweist, sie schwebt aber so lange in der Luft, bis der Nachweis gelingt:

1. daß in den verhältnismäßig gut leitenden Detektoren Raumladungen auftreten und

2. die negativen Raumladungen eine stärkere Dissoziation von Elektronen hervorrufen, und umgekehrt die positiven Raumladungen die normale Dissoziation zurückdrängen.

---

* Phys. ZS. **26**, 849, 1925.
** Ebenda **28**, 213, 1927.
*** Dissertation Münster i. W. 1928.
**** Phys. ZS. **31**, 323, 1930.

Die nachfolgende Untersuchung, welche den wesentlichen Inhalt der bei der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster eingereichten Dissertation des einen von uns enthält, wurde unternommen, um diese Hypothese näher zu prüfen und im Zusammenhang damit das ganze Detektorproblem weiter zu klären.

§ 2. Der Widerstand an den Enden und im Innern eines Detektors. Es galt zunächst, die Widerstände an den Kontaktstellen zwischen den äußeren Elektroden und dem Detektor und ferner im Innern des Detektors zu bestimmen. Zu dem Zwecke wurde folgendermaßen verfahren. Aus PbS von Kahlbaum, das bekanntlich ein guter Detektor ist, wurde ein Zylinder gepreßt, in den vier Nickelsonden von 0,1 mm Durchmesser

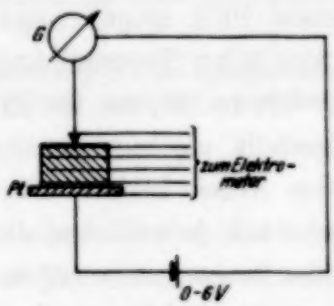


Fig. 1.

eingelassen waren. Der Zylinder hatte eine Höhe von 10 mm und einen Durchmesser von 10 mm. Mit seiner Grundfläche stand er auf einem Platinblech; als Spitze wurde ein Platindraht benutzt. Die weitere Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die benutzten Spannungen lagen zwischen 0 und 6 Volt. Die Ströme wurden mit einem Galvanometer von $1{,}21 \cdot 10^{-5}$ Amp./Skt. Empfindlichkeit gemessen. Zur Messung der Potentialdifferenzen wurden zwei Elektrometer benutzt, ein empfindliches und ein weniger empfindliches. Es waren zwei nötig, da die zu messenden Potentialdifferenzen von sehr verschiedener Größe waren.

Der Versuch verlief wie folgt: Die Pt-Spitze wurde mit dem PbS in festen Kontakt gebracht, damit dieser sich nicht während des Versuchs, der längere Zeit dauerte, durch Erschütterungen änderte. Dann wurde der Strom durch den Apparat geschickt und mit den Elektrometern zwischen je zwei benachbarten Sonden — an Spitze und Platte war auch je eine Sonde angebracht — der Verlauf des Potentialgefälles gemessen. Bei jedem Sondenpaar wurden je drei Messungen ausgeführt, und zwar zunächst zwei bei gleicher Spannung, aber bei verschiedenen Stromrichtungen. (Jedesmal die ersten beiden horizontalen Reihen in den nachfolgenden

Tabelle 1.

Galvanometer Amp./Skt.	Ladung der Pt-Spitze	dV	Bemerkungen
70	−	5,62	Zwischen Spitze und erster Sonde
40	+	5,7	
40	−	3,85	
70	−	0,0225	Zwischen erster und zweiter Sonde
40	+	0,0125	
40	−	0,0125	
70	−	0,009	Zwischen zweiter und dritter Sonde
40	+	0,005	
40	−	0,005	
70	−	0,0225	Zwischen dritter und vierter Sonde
40	+	0,0125	
40	−	0,0125	
70	−	0,075	Zwischen vierter Sonde und Platte
40	+	0,037	
40	−	0,040	

Tabellen.) Die dritte Messung wurde so ausgeführt, daß die Spannung, wenn der Strom in der bevorzugten Richtung floß, so weit vermindert wurde, bis die Stromstärke gleich der in der anderen Richtung bei unverminderter Spannung war. (Die zweite und dritte horizontale Reihe in den Tabellen.) Auf diese Weise kam Tabelle 1 zustande.

Aus dieser Tabelle ergibt sich:

1. Fast der gesamte Potentialabfall findet statt zwischen der Platinspitze und dem PbS-Präparat.

2. Der Potentialabfall ist bei gleicher angelegter Spannung größer, wenn die Pt-Spitze positiv, als wenn sie negativ geladen ist.

3. Der Potentialabfall im Innern des Präparates und zwischen dem Präparat und der großen Metallplatte ist sehr klein.

4. Der Vergleich der Zahlen bei gleichen Stromstärken ergibt, daß der Spannungsabfall im Innern unabhängig von der Stromrichtung ist, daß hier somit der Widerstand konstant ist, d. h. das Ohmsche Gesetz gilt.

Daß zwischen den einzelnen Sondenpaaren im Innern der Spannungsabfall nicht gleichmäßig ist, liegt daran, daß sie nicht gleichen Abstand voneinander hatten.

Es wurden dieselben Versuche angestellt mit dem einmal sublimierten PbS, das ebenfalls Detektorwirkung zeigte, aber gegenüber dem vorhergehenden Präparat mit umgekehrtem bevorzugten Strom. Die Substanz leitet den Strom entsprechend der großen Reinheit viel besser.

Tabelle 2.

Galvanometer Amp./Skt.	Ladung der Pt-Spitze	dV	Bemerkungen
45	+	5,7	Zwischen Spitze und erster Sonde
32	−	5,775	
32	+	4,1	
45	+	0,03	Zwischen erster und zweiter Sonde
32	−	0,0175	
32	+	0,0175	
45	+	0,0205	Zwischen zweiter und dritter Sonde
32	−	0,0145	
32	+	0,0145	
45	+	0,0125	Zwischen dritter und vierter Sonde
32	−	0,0175	
32	+	0,0175	
45	+	0,13	Zwischen vierter Sonde und Platte
32	−	0,097	
32	+	0,108	

Aus der Tabelle ergibt sich:

Das einmal sublimierte PbS verhält sich wie das nichtsublimierte, nur die bevorzugte Stromrichtung ist umgekehrt.

Auch das zweimal sublimierte PbS, das keine Detektorwirkung zeigt, wurde in dieser Weise untersucht. Seine Leitfähigkeit ist etwa 150mal größer als die des gewöhnlichen PbS.

Das Elektrometer zeigt zwischen Spitze und erster Sonde in beiden Stromrichtungen bei gleicher Stromstärke den gleichen Spannungsabfall an. Er war hier zwischen Spitze und erster Sonde sehr klein, etwa von derselben Größenordnung wie zwischen zwei Sonden im Innern der vorhergehenden Präparate.

Die Versuche beweisen, daß bei den untersuchten Präparaten der Sitz der Detektorwirkung in der Gegenelektrode zu suchen ist, und zwar in der unmittelbarsten Nähe der Spitze. Das gleiche gilt sicher im allgemeinen für alle anderen Detektoren. Der Widerstand zwischen Spitze und Präparat ist einmal größer, wenn die Spitze positiv, das andere Mal, wenn sie negativ ist. Im vorliegenden Falle ist z. B. bei dem chemisch hergestellten und nicht weiter gereinigten PbS der Widerstand größer, wenn die Spitze positiv, bei dem sublimierten PbS, wenn die Spitze negativ ist. Bei dem doppelt sublimierten, ganz reinen PbS ist dagegen der Widerstand unabhängig von der Stromrichtung.

Während im Innern des Detektors das Ohmsche Gesetz gilt, ist an der Berührungsstelle der Widerstand eine Funktion der Stromstärke

(vgl. Fig. 2, die Charakteristik mit einer Spitze, Kurve 1). Ob dafür eine Raumladung als Ursache anzusehen ist, kann aus den geschilderten Versuchen nicht mit Sicherheit entnommen werden; ist sie vorhanden, dann kann sie sich jedenfalls nur auf atomare Dimensionen erstrecken. Ihre

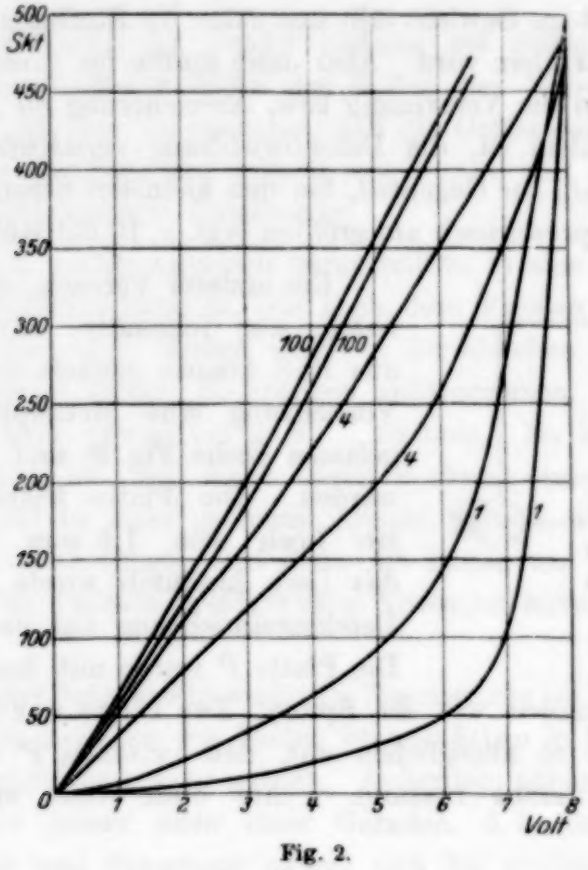


Fig. 2.

Existenz wäre nach Vrede zu vermuten, wenn es gelänge, die Auflockerung bzw. Verfestigung des Kristallgitters unmittelbar nachzuweisen.

§ 3. Versuche, die Gitterauflockerung nachzuweisen. Ähnlich wie Vrede eine Verstärkung des Detektoreffektes bei ZnS durch Belichten mit ultraviolettem Licht erreichte, haben wir versucht, dasselbe bei PbS nachzuweisen. Die Anordnung war so getroffen, daß die Oberfläche einer PbS-Pastille mit einer Hg-Lampe belichtet werden konnte. Wenn nun die photoelektrisch erzeugten Elektronen eine lockernde Wirkung haben, so müßte bei negativer Spitze der Detektoreffekt bei Belichtung stärker gewesen sein als ohne Belichtung. Es zeigt sich aber, daß die Stromstärken in beiden Richtungen unabhängig davon waren, ob die Oberfläche des PbS belichtet wurde oder nicht.

Der Fehlschlag des Versuchs beweist nicht, daß beim PbS keine Lockerung des Gitters durch die Elektronen eintritt. Das PbS ist ein bedeutend besserer Leiter als ZnS und hat mehr Leitungselektronen zur Verfügung. Es ist daher denkbar, daß die Zahl der Elektronen, die photoelektrisch erzeugt wurden, gegenüber der Zahl der an und für sich schon vorhandenen nicht ins Gewicht fällt und daher ihr Einfluß auf die Detektorwirkung unmeßbar klein wird. Aber dann müßte bei ganz kleinen Stromstärken, bei denen die Verarmung bzw. Anreicherung an Elektronen sehr bzw. unmeßbar klein ist, die Detektorwirkung verschwinden. Dies ist aber nicht der Fall, im Gegenteil, bei den kleinsten Stromstärken ist die Detektorwirkung prozentisch am größten (vgl. z. B. die Kurve 1 in Fig. 2).

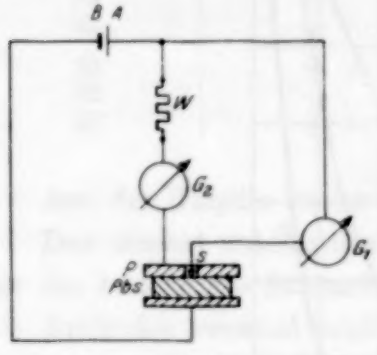


Fig. 3.

Ein anderer Versuch, der dasselbe Ziel hatte, war folgender: Auf eine Pastille aus PbS konnte mittels einer besonderen Vorrichtung eine Metallplatte P herabgelassen (siehe Fig. 3) und wieder entfernt werden. Die Platte hatte in der Mitte ein Loch von 1,5 mm Weite. Durch das Loch hindurch wurde die Spitze der Detektoreinrichtung auf das PbS gesetzt. Die Platte P wurde mit demselben Pol der Stromquelle verbunden wie die Spitze. Der Platte war ein Widerstand vorgeschaltet, der so abgeglichen war, daß zwischen P und der Spitze keine Potentialdifferenz bestand. Auf diese Weise entstanden zwei Stromkreise:

1. Von A über G_1 Pt, PbS nach B,
2. Von A über G_2 W, P, PbS nach B.

G_1 und G_2 sind Galvanometer, die die Stromstärken in beiden Kreisen messen. Der Kreis 1 ist der gewöhnliche Detektorkreis; in ihm sind die Stromstärken in beiden Richtungen verschieden. Kreis 2 hat den Zweck, die Zahl der Elektronen in PbS zu vermehren, die ihrerseits auf das Kristallgitter lockernd wirken sollten. War die Spitze negativ und floß ein Strom von bestimmter Stärke, so wurde erwartet, daß die Leitfähigkeit des PbS und damit die Stromstärke in Kreis 1 zunahm, wenn die ebenfalls negative Platte auf das PbS gesenkt wurde. Es trat aber keine Änderung der Stromstärke ein. Desgleichen nicht, wenn Spitze und Platte positiv waren. Man kann gegen diesen Versuch den Einwand erheben, daß die von der Platte P ausgehenden Elektronen gar nicht zu der Berührungsstelle der Spitze

gelangen, da der innere Rand der Platte immerhin einen erheblichen Abstand von der Spitze hatte, und diese Zusatzelektronen von der Spitze abgestoßen werden.

Um diesen Einwand zu entkräften, wurden die folgenden Versuche gemacht.

§ 4. Untersuchung der Detektorwirkung mit vielen Spitzen. Bildet sich nur in unmittelbarer Nähe der Spitze der Verarmungsbereich an Elektronen aus, so wäre zu erwarten, daß die Größe der Detektorwirkung unabhängig von der Zahl der Spitzen sein würde, und zwar auch bei der nachstehend beschriebenen Anordnung:

Als Detektor wurde chemisch dargestelltes, in eine Pastille gepreßtes PbS von Kahlbaum benutzt, das nach dem Pressen eine Zeitlang auf 150° erhitzt worden war. Zuerst wurde in der üblichen Weise eine Strom-Spannungskurve in beiden Richtungen aufgenommen, wenn eine Spitze wirksam war, dann solche bei 2, 3 ... Spitzen. So lange die Zahl der Spitzen klein war, bis fünf, wurde deren Wirkung einzeln und zusammen geprüft. Als wir zu einer größeren Anzahl Spitzen übergingen, wurden sie bürstenförmig vereinigt. Auf diese Art haben wir bis zu 100 Spitzen angebracht. Die vielfach wiederholten Versuche hatten immer dasselbe Ergebnis:

Bei steigender Spitzenzahl wuchs die Stromstärke bei gleicher Spannung, die Unterschiede zwischen den beiden Stromstärken in beiden Richtungen gingen jedoch mehr und mehr zurück. Außerdem näherte sich die Strom-Spannungskurve immer mehr einer Geraden, d. h. der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung nähert sich bei großer Spitzenzahl dem Ohmschen Gesetz. Aus den Versuchsreihen greifen wir eine willkürlich heraus (Fig. 2, in der die hinzugefügten Zahlen die Anzahl der Spitzen bedeuten).

Die Versuche stehen im Einklang mit der bekannten Tatsache, daß die Detektorwirkung um so ausgeprägter ist, je mehr sich die beiden Elektroden in ihren Dimensionen voneinander unterscheiden.

Nach der Hypothese von Vrede müßte man annehmen, daß die Verarmung bzw. Anreicherung an Elektronen und damit die Detektorwirkung um so ausgeprägter sein müßte, je größer die Stromstärke ist. Die Versuche zeigen aber gerade das Gegenteil (vgl. z. B. Kurve 1 in Fig. 2). Nimmt man hinzu, daß es nicht gelungen ist, die Verfestigung bzw. Auflockerung des Gitters direkt nachzuweisen (§ 3), und berücksichtigt man ferner, daß bei der großen Anzahl von Elektronen eine Verarmung bzw.

Anreicherung an Elektronen bei kleinen Stromstärken unwahrscheinlich ist, so scheint uns die Theorie von Vrede nicht haltbar.

Aus diesen Versuchen folgt ferner, daß man den starken Elektronendruck in Spitzen nicht als die Ursache der Detektorwirkung auffassen kann (Theorie von Reissauss u. a.). Denn wäre dies der Fall, so müßte einer Vermehrung der Spitzen eine Verstärkung der Detektorwirkung entsprechen, da sich dann die Wirkungen der einzelnen Spitzen addieren müßten.

Auch ein zweites Experiment spricht gegen diese Auffassung. Wenn man statt einer Spitze als Elektrode eine kleine Kugel benutzt, die man am Ende eines Platindrahtes im elektrischen Lichtbogen erzeugt hat, so tritt nach wie vor Detektorwirkung ein, und die Richtung des bevorzugten Stromes, nämlich $-\mathrm{Pt} > +\mathrm{Pt}$, ist dieselbe wie bei einer Spitze. Wenn man, wie das Reissauss tut, annimmt, daß der stärkere Elektronenstrom immer von der Spitze zur Platte fließt, so wäre zu erwarten gewesen, daß sich die Richtung des bevorzugten Stromes umkehrte, da das gepreßte, als stark zerklüftet angesehene Pulver als „Spitze" wirken müßte. Derartiges ist aber nicht beobachtet worden.

§ 5. Untersuchung der Oberflächenschicht. Da beim Zustandekommen der Detektorwirkung der Kontaktdruck zwischen Spitze und Präparat maßgebend ist, wurden Versuche gemacht, diesen Zusammenhang zu erörtern und damit dem Detektorproblem überhaupt etwas näher zu kommen. Die Versuche wurden mit Hilfe eines Apparates von Rohmann* durchgeführt, für dessen Überlassung wir Herrn Prof. Dr. Rohmann an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen. Der Apparat wurde so eingestellt, daß eine volle Drehung der Mikrometerschraube die Spitze um 60 mμ verschob. Die Ströme wurden mit einem Galvanometer von Siemens & Halske von $6 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. Empfindlichkeit mit Nebenschlüssen gemessen. Die angewandte Höchstspannung betrug 2 Volt. Es wurden untersucht: PbS von Kahlbaum, das zu einer Pastille gepreßt und auf 150° erhitzt war, ferner Pastillen aus ein- und zweimal sublimiertem PbS.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Die Präparate wurden so eingespannt, daß es einerseits möglich war, die Spitze ganz vom Präparat zu entfernen, und andererseits auch ein genügend großer Kontaktdruck erzeugt werden konnte. Zu Beginn des Versuchs berührte die Spitze das Präparat nicht; dann wurde durch Drehen der Mikrometer-

* Phys. ZS. **21**, 417, 1920.

schraube der Kontakt hergestellt, nach und nach fester gemacht und dabei die Änderung der Stromstärke in beiden Richtungen gemessen. Die Ergebnisse waren dieselben, wenn umgekehrt verfahren wurde. Die Versuche wurden nachts ausgeführt, um Fehler durch Erschütterungen möglichst auszuschalten. Es ergab sich folgendes:

1. PbS ***von Kahlbaum***, das auf 150° erhitzt worden war.

Die Richtung des bevorzugten Stromes hat immer denselben Sinn: $-\text{Pt} > +\text{Pt}$. Die Stromstärken nehmen mit der Güte des Kontaktes zu, wie nicht anders zu erwarten ist. Das Galvanometer stellte sich nicht sofort ein, sondern erst nach einiger Zeit; die Ausschläge wuchsen in beiden Richtungen. Bei losem Kontakt war die endgültige Einstellung oft nach mehreren Minuten noch nicht erreicht. Die Erscheinung ist nicht mit elastischen Nachwirkungen der Apparatur in Verbindung zu bringen, da sie sich auch dann einstellte, wenn der Apparat längere Zeit unverändert gestanden hatte. Es muß also angenommen werden, daß die Erscheinung durch Vorgänge im PbS oder an der Kontaktstelle bedingt ist.

Hierauf kommen wir nachher noch zurück.

2. *Einmal sublimiertes* PbS. Hier zeigt sich die Richtung des bevorzugten Stromes nicht eindeutig. Es stellt sich heraus, daß bei ganz losem Kontakt Pt (—) > Pt (+) ist. Nähert man die Spitze um etwa 300 mμ, so sind die Ströme in beiden Richtungen gleich. Bei weiterer Annäherung der Spitze wird schließlich Pt (+) > Pt (—). Dieser mehrfach mit verschiedenen Päparaten angestellte Versuch zeigt, daß beim einmal sublimierten PbS die Richtung des bevorzugten Stromes eine Funktion der Annäherung der Spitze ist. Durch dieses Ergebnis wird der Widerspruch zwischen Lüke einerseits und Schleede und Buggisch* andererseits behoben. Offenbar hatte Lüke bei festem und Schleede und Buggisch bei losem Kontakt gearbeitet.

Im Stadium Pt (—) > Pt (+), also bei ganz losem Kontakt, war die Detektorwirkung stärker — das Maximum der Verhältnisse der Ausschläge betrug 1 zu 4 — als im Stadium Pt (+) > Pt (—), wo dies Verhältnis 1 zu 2 war.

3. *Zweimal sublimiertes* PbS. Hier war in keinem Falle eine Detektorwirkung zu beobachten. Die Stromstärke war nur in sehr geringem Maße von der Güte des Kontaktes abhängig. Wenn der Kontakt eingestellt war, nahm die Stromstärke bei weiterer Annäherung der Spitze nicht mehr zu. Ein Wandern der Galvanometernadel war nicht zu bemerken.

* Phys. ZS. **28**, 174, 1927.

Die beobachteten Vorgänge sind wohl teilweise durch den Einfluß von adsorbierten und okkludierten Gas- bzw. Feuchtigkeitsschichten zu erklären.

Um diesen Einflüssen noch weiter nachzugeben, wurden Versuche im Vakuum angestellt. Der Apparat von Rohmann war für diese Versuche nicht geeignet. Wir bedienten uns daher folgenden Verfahrens, das dem von Deoglio* nachgebildet ist.

Das Präparat in der Messinghülse wurde auf einem längeren, starken Messingstab *M* befestigt (Fig. 4). In geringem Abstand darüber befand sich eine starke Feder *F*, die die Spitze *S* trug. Diese war aus Platindraht, der vorn rund geschmolzen war. Am Ende der Feder war eine Eisenscheibe *E* befestigt, der gegenüber sich ein Pol eines Elektromagneten befand. Messingstab und Feder waren fest in einen Ebonitkork eingelassen, durch den die Stromdurchführungen luftdicht hindurchgingen. Der Ebonitkork war auf ein weites Reagenzglas aufgepaßt und wurde luftdicht darin eingekittet. Das Reagenzglas konnte mit einer Gaedeschen Kapselluftpumpe bis zu einem Druck von 10^{-3} mm Hg evakuiert werden. Ferner konnte es mit verschiedenen Gasen, die in bekannter Weise dargestellt und getrocknet waren, gefüllt werden. Der Druck wurde mit einem McLeod gemessen. Um das Rohr herum war ein zweites angebracht; in den Zwischenraum konnte Wasserdampf geleitet werden, um das Präparat zu erwärmen, damit sich unter dem gleichzeitigen Einfluß des Vakuums die adsorbierten Gas- und Feuchtigkeitsschichten leichter verflüchtigten. Der Elektromagnet wurde aus einer Akkumulatorenbatterie gespeist, um nach Möglichkeit größere Schwankungen der Erregungsspannung zu vermeiden. Die Verschiebung der Spitze wurde durch Verändern der Erregungsstromstärke des Magnets bewirkt. Die Veränderungen waren so abgeglichen, daß der Apparat dasselbe leistete wie der von Rohmann. Er war so montiert, daß die Feder in wagerechter Lage war. Es hatte sich nämlich herausgestellt, daß sich bei senkrechter Anordnung die Erschütterungen sehr störend bemerkbar machten.

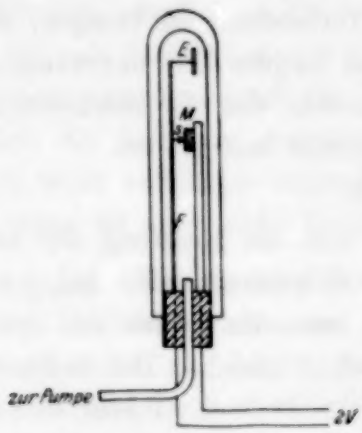


Fig. 4.

* ZS. f. Phys. **51**, 280, 1928.

Zunächst wurden mit dieser Anordnung die Versuche, die mit Rohmanns Apparat gemacht waren, wiederholt. Wir erhielten dieselben Ergebnisse:

1. PbS *von Kahlbaum*, auf 150° erhitzt gewesen.

Im Vakuum sowohl wie im trockenen und feuchten H_2, N_2, O_2, CO_2 war stets Pt (—) > Pt (+). Das Präparat zeigt also immer dasselbe Verhalten. Bei losem Kontakt war immer ein nachträgliches Wachsen der Galvanometerausschläge zu beobachten, sowohl in trockenen wie in feuchten Gasen.

2. *Einmal sublimiertes* PbS. Die Richtung der Detektorwirkung war im Vakuum auch bei losestem Kontakt stets eindeutig Pt (+) > Pt (—). Die Einstellung des Galvanometers erfolgte sofort.

Die einzelnen Versuche mit Gasfüllung hatten folgende Ergebnisse:

a) *In trockenem Wasserstoff.* Eine Detektorwirkung konnte nur beobachtet werden im Sinne Pt (—) > Pt (+); sie war sehr stark; bei losem Kontakt verhielten sich die Ausschläge im Maximum wie 5 : 1. Bei zunehmendem Kontaktdruck wurde sie schlechter, bis schließlich Pt (—) = Pt (+) war.

Pt (+) > Pt (—) konnte nicht beobachtet werden.

b) *In trockenem Stickstoff.* Hier ist bei losem Kontakt Pt (—) > Pt (+). Bei zunehmendem Druck werden die Galvanometerausschläge in beiden Richtungen gleich, und schließlich ist Pt (+) > Pt (—), die Detektorwirkung ist aber wesentlich geringer als bei losem Kontakt.

c) *In trockener Kohlensäure.* Das Verhalten ist wie bei Stickstoff.

d) *In trockenem Sauerstoff.* Hier ist bei losem Kontakt Pt (—) > Pt (+). Die Detektorwirkung ist ziemlich stark, im Maximum verhalten sich die Stromstärken in beiden Richtungen wie 6 : 1. Bei starkem Kontaktdruck wird auch hier Pt (+) > Pt (—). Die Detektorwirkung ist dann aber gering (2 : 1).

Als Ergebnis dieser Versuche ist festzustellen:

Alle benutzten, trockenen Gase kehren das im Vakuum gefundene Pt (+) > Pt (—) bei losem Kontakt um.

Auch bei diesen Versuchen stellte sich das Galvanometer nicht sofort fest ein, sondern die Ausschläge wuchsen bei losem Kontakt, aber nicht in dem Maße wie in gewöhnlicher Luft. Wenn der Strom unterbrochen und kurz darauf wieder geschlossen wurde, war die Erscheinung genau in derselben Weise wieder zu beobachten.

e) In feuchten Gasen waren die Versuchsergebnisse bezüglich der Wirkung auf die Richtung des bevorzugten Stromes dieselben wie in trockenen. Es war in

H_2: $-$ Pt $>$ $+$ Pt bei losem Kontakt,
$-$ Pt $=$ $+$ Pt bei festem Kontakt,
N_2: $-$ Pt $>$ $+$ Pt bei losem Kontakt,
$+$ Pt $>$ $-$ Pt bei festem Kontakt,
O_2: $-$ Pt $>$ $+$ Pt bei losem Kontakt,
$+$ Pt $>$ $-$ Pt bei festem Kontakt,
CO_2: $-$ Pt $>$ $+$ Pt bei losem Kontakt.
$+$ Pt $>$ $-$ Pt bei festem Kontakt.

Auch hier stellt sich in allen Fällen das Galvanometer nicht sofort fest ein.

3. *Zweimal sublimiertes* PbS. Bei zweimal sublimiertem PbS konnte im Vakuum keine Detektorwirkung beobachtet werden, desgleichen nicht, wenn sich das Präparat in trockenem Wasserstoff befand. Dagegen trat in feuchtem Wasserstoff bei losem Kontakt eine Detektorwirkung auf, die in dem Sinne verlief wie beim gewöhnlichen PbS von Kahlbaum; bei festem Kontakt war dagegen keine Detektorwirkung zu beobachten. Die Stärke des Effekts ist die gleiche wie dort. Bei losem Kontakt war in Gegenwart von Gasen das Wachsen der Galvanometerausschläge zu beobachten, bei festem nicht.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß der bevorzugte Strom im Vakuum selbst bei sehr losem Kontakt gleich ist mit dem bei festem Kontakt in Gegenwart von feuchten und trockenen Gasen.

Es ist dies leicht erklärlich, denn im Vakuum kann der Kontakt stets als ein fester angesehen werden. Die Umkehr des bevorzugten Stromes bei Gegenwart von feuchten Gasen rührt unzweifelhaft von elektrolytischen Vorgängen her; hierfür spricht auch das langsame Einstellen des Galvanometers. Daß bei Zufuhr von trockenen Gasen die Erscheinungen dieselben sind wie bei Gegenwart von feuchten Gasen spricht nicht ohne weiteres gegen diese Erklärung, denn Spuren von Feuchtigkeit, welche an der Oberfläche des Detektors adsorbiert werden können, werden stets zugegen sein.

§ 6. Ergebnisse. 1. Beim PbS-Detektor findet fast der gesamte Potentialabfall statt zwischen der Pt-Spitze und dem PbS-Präparat.

2. Der Potentialabfall ist beim PbS von Kahlbaum bei gleicher angelegter Spannung größer, wenn die Pt-Spitze $+$, als wenn sie negativ geladen ist.

3. Der Potentialabfall im Innern des Präparats und zwischen dem Präparat und der großen Metallplatte ist sehr klein.

4. Im Innern ist der Spannungsabfall unabhängig von der Stromrichtung, der Widerstand ist konstant, d. h. das Ohmsche Gesetz gilt.

5. Das einmal sublimierte PbS verhält sich genau so wie das nichtsublimierte. Nur die Vorzeichen an der Spitze sind gerade umgekehrt.

6. Beim zweimal sublimierten PbS, das keine Detektorwirkung zeigt, ist der Spannungsabfall zwischen Spitze und Präparat sehr klein, etwa so wie zwischen zwei Sonden im Innern bei den vorhergehenden Präparaten.

7. Bei steigender Spitzenzahl wächst die Stromstärke bei gleicher Spannung, die Unterschiede zwischen den Stromstärken in beiden Richtungen gehen jedoch mehr und mehr zurück, die Stromspannungskurve nähert sich immer mehr einer Geraden, d. h. der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung nähert sich bei großer Spitzenzahl dem Ohmschen Gesetz.

8. Feuchter und trockener H_2, N_2, O_2 und CO_2 kehren beim einmal sublimierten PbS (das im Vakuum gefundene) Pt (+) > Pt (—) bei losem Kontakt um.

9. Die bevorzugte Stromrichtung im Vakuum ist selbst bei sehr losem Kontakt gleich der bei festem Kontakt in Gegenwart von feuchten und trockenen Gasen.

Nach diesen Ergebnissen scheint die Theorie von Vrede nicht haltbar zu sein, sie reichen aber andererseits auch wohl kaum aus, um eine andere Arbeitshypothese zu begründen; die Versuche sollen daher fortgesetzt werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster i. W. ausgeführt. Für die Bereitstellung von Hilfsmitteln und Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit sprechen wir Herrn Geheimrat Prof. Dr. Gerhard Schmidt unseren Dank aus; ebenso der Gesellschaft zur Förderung der Westf. Wilhelms-Universität für die uns zur Verfügung gestellten Apparate.

Beiträge zur Kenntnis der Metalleinkristall-Herstellung*.

Von **L. Graf** in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930.)

Es wird ein neues Verfahren zur Herstellung von Metall-Einkristallen im Hochfrequenz-Induktionsofen beschrieben, das auch die Züchtung von Kristallen nach bestimmten, gewünschten Wachstumsrichtungen ermöglicht. Der Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Wachstumsrichtung wird untersucht. Weiter wird ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Wachstumsrichtungen aus Drehkristallaufnahmen angegeben.

Für die wissenschaftliche Erforschung der Metalle und ihrer Legierungen ist der Metall-Einkristall ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel geworden. Seine Verwendung, die sich anfänglich, bedingt durch das zur Verfügung stehende Material, auf die Untersuchung der Vorgänge bei der Verformung, der Gleitebenenbildung, beschränkte**, erstreckt sich heute über alle Gebiete der Metallforschung***.

Innerhalb kurzer Zeit wurden fünf verschiedene Methoden zur Einkristallherstellung angegeben:

1. Rekristallisation schwach verformter Bleche und Stäbe;
2. Sammelkristallisation feiner Metallpulver;
3. Abscheidung einkristalliner Niederschläge:
   a) durch chemische Reaktion,
   b) durch Elektrolyse;
4. Herausziehen von Kristallfäden aus der Schmelze;
5. Abkühlung aus dem Schmelzfluß.

1. Die Untersuchungen über Rekristallisation und Kristallwachstum in verformten Metallen führten zuerst zur Herstellung größerer Kristalle. Die ersten Anfänge gehen nach Angaben von Carpenter und Elam**** bis ins Jahr 1912 zurück. Ausführliche Untersuchungen wurden von den genannten Verfassern an Aluminium durchgeführt†. In den Arbeiten

---

* Auszug aus der Stuttgarter Dissertation.

** H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Roy. Soc. Proc. London (A) **100**, 329, 1922; H. Mark, M. Polany u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1923; J. Czochralski, Moderne Metallkde. 1924 u. a.

*** P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **60**, 305, 1925; E. Grüneisen u. E. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 235, 250, 1924; **29**, 141, 1924; **37**, 278, 1926; **44**, 615, 1927; W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926; **39**, 327, 1926; **44**, 279, 1927 u. a.

**** H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **100**, 329, 1922.

† H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Journ. Inst. Met. **24**, 83, 1920 u. l. c.

von Czochralski* erhielten sie durch die Aufstellung der Rekristallisationsdiagramme ihren Abschluß.

2. Wegen seiner großen Bedeutung für die Glühlampenindustrie ist das Verfahren der Einkristallherstellung durch Sammelkristallisation erwähnenswert. H. Orbig und O. Schaller gelang es, aus Wolframpulver gepreßte Drähte durch geeignete Wärmebehandlung in Einkristalldrähte umzukristallisieren, deren Eigenschaften für die Glühlampenfabrikation besonders günstige sind. Zu wissenschaftlichen Untersuchungszwecken eignen sich diese Drähte infolge ihres geringen Querschnitts weniger gut. Das Verfahren ist beschrieben von Böttger** sowie von F. Schröter***.

3. F. Koref stellte Untersuchungen über das Weiterwachsen von Metallniederschlägen auf Einkristallen an, die durch chemische Reaktionen erzeugt wurden****, J. van Liempt solche über die elektrolytische Abscheidung an Einkristallelektroden†. Die Versuche waren in beiden Fällen erfolgreich, haben jedoch für die Einkristallzüchtung keine weitere Bedeutung erlangt.

4. Das Fadenziehverfahren, von Czochralski beim Suchen nach einer geeigneten Methode zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit entdeckt††, fand eine rasche Weiterentwicklung und vielfache Anwendung. Aus einer nur wenige Grad über den Schmelzpunkt erhitzten Metallschmelze wird an einem Quarz- oder Metallstäbchen ein feiner Faden herausgezogen, der bei geeigneter Ziehgeschwindigkeit einkristallin ist. Von H. v. Wartenberg††† und insbesondere von E. v. Gomperz†††† wurde diese Methode weitgehendst verbessert, so daß es möglich ist, gleichförmige Drähte von 35 cm Länge und einem bis auf 2 bis 5% konstanten Durchmesser von 0,1 bis 1,5 mm herzustellen. Die Ziehgeschwindigkeit beträgt 0,1 bis 1 mm/sec. Zur Verwendung gelangten die Metalle Pb, Sn, Zn, Al, Cd und Bi. Das Verfahren wurde auch von Mark, Polany und Schmid (l. c.) benutzt.

Grüneisen und Goens gelang damit weiterhin die erstmalige Züchtung von Einkristalldrähten bestimmter Orientierung, indem sie zum Heraus-

---

* J. Czochralski, Moderne Metallkde. 1924.
** W. Böttger, ZS. f. Elektrochem. **23**, 121, 1917.
*** F. Schröter, Elektrotechn. ZS. **38**, 234, 516, 1917.
**** F. Koref, ZS. f. Elektrochem. **28**, 511, 1922.
† J. van Liempt, ZS. f. Elektrochem. **31**, 249, 1925.
†† J. Czochralski, ZS. f. phys. Chem. **92**, 219, 1917.
††† H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 118, 1918.
†††† E. v. Gomperz, ZS. f. Phys. **8**, 184, 1922.

ziehen des Fadens Einkristalle als Keime verwendeten*. Weitere Anwendungen und Verbesserungen von Hoyem und Tyndall** u. a.

5. Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Einkristallmaterial von nahezu jeder Form und Größe für sämtliche Versuchszwecke ist die Züchtung durch geeignete Abkühlung aus dem Schmelzfluß. Tammann gelang es zuerst, einen Wismutkristall im Reagenzgläschen durch vorsichtiges Abkühlen von unten herzustellen***. Die Entwicklung dieser Methode, die vielfach unabhängig erfolgte, baut sich stets auf einem der beiden folgenden Grundgedanken auf:

a) Bewegliche Anordnung des Tiegels und Hindurchführen desselben durch eine Heizzone zur Erzeugung des Temperaturgefälles.

b) Feste Anordnung des Tiegels in einem durch besondere Ausbildung der Heizvorrichtung erzeugten Temperaturgefälle.

a) Die erstgenannte Anordnung wurde von Bridgman (l. c.) entwickelt zur Züchtung von Kristallen aus Sb, Sn, Bi, Cd, Te und Zn. Durch einen elektrischen Ofen in senkrechter Stellung, der 50 bis 100° C über den Schmelzpunkt des betreffenden Metalls erhitzt ist, wird der Tiegel mit dem unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen gereinigten Metall herabgelassen. Schwierigkeiten scheinen besonders im schlechten Ansetzen der Kristalle zu bestehen, weshalb Bridgman besondere Tiegel verwendete.

W. P. Davey**** und vor allem C. F. Elam† verbesserten das Verfahren und verwendeten es zur Züchtung von Kupfer-, Gold- und Silberkristallen.

b) Der andere Weg wurde speziell zum Ausbau der Tammannschen Methode von Obreimow und Schubnikow†† eingeschlagen. In einem elektrischen Widerstandsofen mit zwei Wicklungen zu verschieden starker Heizung befindet sich der Tiegel, dessen unteres Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist. Die Kühlung erfolgt durch Anblasen der Kapillare und allmähliche Verminderung der Heizung.

Zu einer anderen Anordnung gelangte F. Stöber††† für die Herstellung von Salzkristallen, die sich jedoch auch für die Metallkristallherstellung eignet. Besonders bemerkenswert ist, daß er nur gewöhnliche Eindampfschalen aus Porzellan verwendet. Diese sind in einem starken Temperatur-

---

* E. Grüneisen u. E. Göns, Phys. ZS. **24**, 506, 1923.
** A. G. Hoyem u. E. P. T. Tyndall, Phys. Rev. **33**, 81, 1929.
*** W. Tammann, Lehrbuch der Metallographie 1923, S. 16.
**** W. P. Davey, Phys. Rev. **25**, 248, 1925.
† C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289, 1926.
†† J. Obreimow u. L. Schubnikow, ZS. f. Phys. **25**, 31, 1924.
††† F. Stöber, ZS. f. Krist. **61**, 299, 1924.

gefälle angeordnet, welches durch Aufstellen der Schalen auf eine kupferne, mit Wasser kühlbare Unterlage und durch Heizen von oben her mit heißen Gasen oder elektrischem Heizkörper erzeugt wird. Aus Salzen (insbesondere aus $NaNO_3$ zu Polarisatoren) und niederschmelzenden Metallen konnte er bis zu 2 kg schwere Kristalle herstellen. (Das Verfahren ist von der Dynamit A.-G. Hamburg unter Patentschutz gestellt worden.)

K. Hausser und P. Scholz* erhielten beim Schmelzen von Metallen im Vakuum zu technischen Zwecken Stücke mit sehr großen Kristalliten. Durch Verbesserung der Wärmeableitung gelang es ihnen, bei Cu, Ag, Pb und den Legierungen Cu Al, Cu Ag, Cu Sn den gesamten Tiegelinhalt von mehreren Kilogramm Gewicht zu *einem* Kristall erstarren zu lassen. Es wurde hierzu ein elektrischer Ofen mit kegelförmigem Tiegeleinsatz verwendet, der allseitig gut wärmeisoliert bzw. geheizt war; die Wärmeableitung erfolgte von der Tiegelspitze aus.

In vorliegender Arbeit handelt es sich in erster Linie um die Ausbildung eines Verfahrens zur Einkristallherstellung im Laboratoriums-Hochfrequenzofen in Anlehnung an das Verfahren von Hausser und Scholz. Hierauf wird im ersten Teil ausführlich eingegangen werden.

Die Aufgabe bestand weiterhin in der Herstellung von Einkristallen aus hochschmelzenden Metallen und von Misch-Einkristallen. Außerdem sollte nach Möglichkeit ein Verfahren zur Herstellung bestimmter Wachstumsrichtungen entwickelt werden**.

I. Die Versuchsbedingungen.

1. Der Ofen.

Sämtliche Schmelzen wurden in einem eisenlosen Induktionsofen (Hochfrequenzofen) der Firma Lorenz, Berlin, ausgeführt***. Der Ofen wird mit Wechselstrom von 8000 Hertz betrieben, welcher in einem Umformeraggregat von 3,6 Kilowatt Generatorleistung erzeugt wird. Maßgebend für die übertragene Leistung ist hierbei in erster Linie das Verhältnis der Querschnitte von Ofenspule und Schmelzgut (Streuquerschnitt!).

---

* K. Hausser u. P. Scholz, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **5**, 144, 1927.

** Die erhaltenen Kristalle dienten zu Untersuchungen über die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung (R. Glauner, ZS. f. angew. Chem. **43**, 556, 1930), sowie über die Vorgänge bei den festen Umwandlungen im System Gold—Kupfer (U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359, 1930).

*** F. Wever u. H. Fischer, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung **8**, 149, 1926; W. Fischer, ZS. f. techn. Phys. **7**, 513, 1926.

Dieses war wegen der Vakuumschmelzvorrichtung und der kleinen Kristallquerschnitte sehr ungünstig, so daß mit maximaler Ofenbelastung gearbeitet werden mußte. Höher schmelzende Metalle (z. B. Nickel und Eisen) konnten nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. Doch ließ sich dieser Nachteil durch Anwendung einer indirekten Beheizung beseitigen. Der Tiegel wurde in einem dickwandigen Wolframrohr angeordnet, das infolge seines größeren Querschnitts bei geringer Ofenbelastung auf jede gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Die Anordnung wird im folgenden näher beschrieben.

2. Der Vakuumeinsatz.

Nach Angaben in der Literatur* wird das Kristallwachstum durch Gaseinschlüsse und Oxydation gestört. Sämtliche Schmelzen wurden daher im Vakuum ausgeführt. Im Verlauf der Arbeit zeigte es sich jedoch,

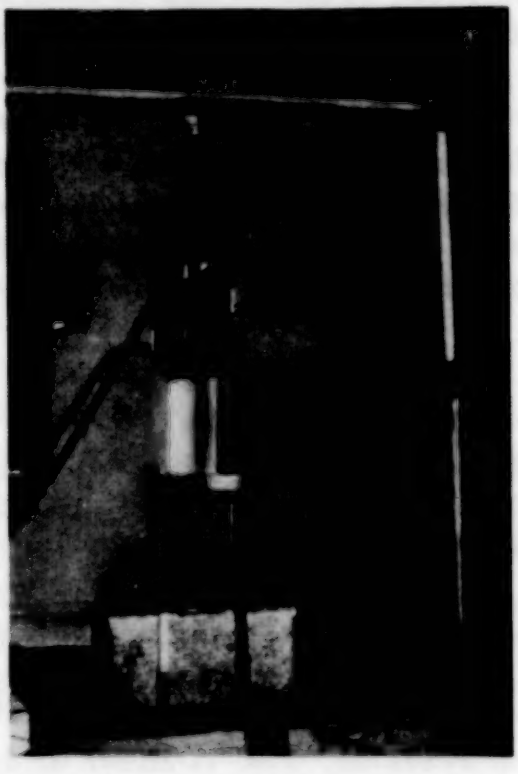


Fig. 1. Ofenspule mit Vakuumeinsatz.

daß der störende Einfluß von gelösten Gasen und kleinen Oxydteilchen nicht so groß ist wie er im allgemeinen angenommen wird. So konnten mit demselben Ausgangsmaterial auch im Tammann-Kohlerohrofen ohne

* P. W. Bridgman, l. c., K. Hausser u. P. Scholz, l. c.

Anwendung einer die oberflächliche Oxydation verhindernden Schutzschicht fehlerfreie Cu-Einkristalle hergestellt werden; über die in der Schmelze befindlichen Oxydteilchen vgl. Abschnitt III. Doch wurde das Schmelzen im Vakuum beibehalten. Einerseits war es für die weiteren Versuche, zu denen die Einkristalle hauptsächlich verwendet wurden (Lösungsversuche), von Vorteil, den unbekannten Einfluß gelöster Gase auszuschalten. Andererseits konnte so in einfacher Weise eine Oxydation des bei indirekter Heizung verwendeten Wolframrohres vermieden werden.

Die Vorrichtung besteht aus einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr von 5,5 cm Durchmesser und etwa 25 cm Länge; das offene Ende ist in einen wassergekühlten Messingansatz eingekittet, in dem sich ein Metallschliff befindet. Dieser hat oben ein kleines Fenster, um die Schmelze beobachten zu können. Das Rohr ist an einem Gestänge befestigt, dessen Höhe mit einer Schraubenspindel verstellt werden kann. So ist es möglich, die Eintauchtiefe in die Spule in reproduzierbarer Weise zu verändern. Eine Gesamtansicht zeigt Fig. 1. Der Vakuumeinsatz lag dauernd an einer rasch fördernden Ölluftpumpe (Siemens-Öldoppelpumpe in Serienschaltung). Das erzeugte Vakuum betrug ungefähr $^1/_{100}$ mm Hg.

Das Aufschmelzen neuen, gashaltigen Materials muß bei Verwendung von langen Tiegeln mit enger Bohrung vorsichtig von unten her geschehen, um ein Herausschleudern der Schmelze zu vermeiden. Trotz guten Vakuums bildeten sich im obersten Teil der Kristalle oft Hohlräume aus, welche durch restliche Gasmengen verursacht schienen*. Es konnte jedoch durch verschiedene Anordnung des Tiegels festgestellt werden, daß es sich um eine Lunkerbildung handelt, die stets auftritt, wenn beim Abkühlen die heißeste Zone sich nicht ganz am oberen Ende des Schmelzgutes befindet.

3. Der Tiegel und seine Anordnung.

Für alle Metalle, welche mit Kohlenstoff nicht reagieren, ist ein vorzügliches Tiegelmaterial im Graphit vorhanden. Neben absoluter Beständigkeit und verhältnismäßig hoher Wärmeleitfähigkeit besitzt er auch den Vorzug leichter Formgebung. Die Tiegel wurden aus Achesongraphit**, der als Elektrodengraphit in Stangen geliefert wurde, herausgedreht. Für die Gold-, Silber- und Kupfer-Einkristallzüchtung bestanden daher in dieser Hinsicht keinerlei Schwierigkeiten, um so mehr dagegen für die hochschmelzenden, mit Kohlenstoff reagierenden Metalle, wie z. B. Eisen

* F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289. 1926.

** Herrn K. W. Hausser verdanken wir wertvolle Angaben über geeignetes Tiegelmaterial sowie über die Formgebung der Tiegel.

und Nickel. Die für diese Metalle verwendbaren Tiegelmaterialien haben durchweg ein sehr geringes Wärmeleitvermögen, es sind daher lange Abkühlungszeiten erforderlich, während denen eine starke Reaktion zwischen Schmelzgut und Tiegel stattfinden kann. Für Nickelschmelzen bewährten sich Tiegel aus Pythagorasmasse, die in geeigneter Form und besonders dünnwandig von der Firma Haldenwanger, Berlin, hergestellt worden waren. Während der vierstündigen Abkühlungszeit fand keine merkbare Reaktion statt; die Kristalle ließen sich leicht aus den Tiegeln entfernen.

Die Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmaterials ist in vorliegendem Falle, wo die Größe des Temperaturgefälles durch die besondere Versuchsanordnung gegeben und nur wenig veränderlich ist, von großer Wichtigkeit für eine leichte und rasche Einkristallherstellung. Je mehr sie sich derjenigen des Schmelzgutes selbst nähert, um so gleichmäßiger ist die Verteilung des zur Verfügung stehenden Temperaturgefälles und um so ausgeprägter ist dieses in der Wachstumsrichtung. Weiterhin ermöglicht eine rasche Wärmeableitung kurze Abkühlungszeiten.

Bei schlechtleitendem Tiegelmaterial ist dagegen das Temperaturgefälle an der Übergangsstelle vom Schmelzgut durch die Tiegelspitze nach außen am stärksten, in der Schmelze jedoch nur schwach ausgeprägt, da es sich im umgekehrten Verhältnis der Leitfähigkeiten über die gesamte Anordnung verteilt. In diesem Falle konnte durch erhöhte seitliche Isolation und durch die Wahl einer anderen Abkühlungsmethode (Herablaßmethode) das Temperaturgefälle in der Wachstumsrichtung so weit vergrößert werden, daß trotzdem eine erfolgreiche Züchtung noch möglich war. Die Abkühlungszeit verlängerte sich erheblich (bis zum Vierfachen bei Nickelschmelzen).

Die Erzeugung des für die Einkristallzüchtung nötigen Temperaturgefälles in der Wachstumsrichtung geschieht bei dieser Methode durch besondere Anordnung des Tiegels. Da zur Erhitzung des Schmelzgutes bei Verwendung des Hochfrequenzofens zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden konnten, wurden zwei etwas voneinander abweichende Anordnungen des Tiegels ausgebildet:

a) *Anordnung bei direkter Beheizung.* Bei der direkten Beheizung bilden sich die Wirbelströme unmittelbar im Schmelzgut aus. Hierzu addiert sich noch die Heizung durch den Schmelztiegel, der bei dieser Beheizungsart stets aus Graphit hergestellt war. Die Anordnung im Vakuum-Porzellanrohr zeigt Fig. 2a. Die Verwendung eines stromleitenden Tiegels ist in diesem Falle von besonderem Vorteil, da durch entsprechende Ausbildung desselben Zonen stärkerer Erhitzung an jeder beliebigen Stelle erzeugt werden können. Aus diesem Grunde wurde der Tiegel konisch

von oben nach unten verlaufend abgedreht, um so auf einfache Weise eine im gleichen Sinne abnehmende Heizwirkung zu erzielen. Weiterhin wird die Heizwirkung auch durch die Zunahme der magnetischen Streuung gegen das Tiegelende geschwächt.

Die Wärmeableitung erfolgte durch ein kleines Graphittellerchen (2), das unten in das Vakuum-Porzellanrohr eingelegt wurde und auf dem der Tiegel aufstand. Diese Ableitung genügte in allen Fällen. Auf den seitlichen Wärmeschutz mußte keine allzu große Sorgfalt verwendet werden, wohl auch aus dem Grunde, weil die Tiegelwandung durch die Wirbelströme

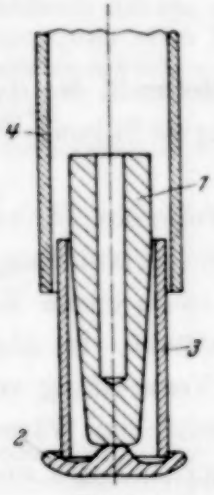


Fig. 2a.
Anordnung bei direkter Beheizung.

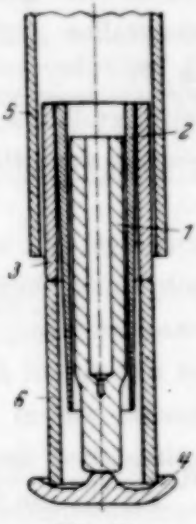


Fig. 2b.
Anordnung bei indirekter Beheizung.

geheizt wird. Es genügte ein Kohleschutzrohr (3), das den Tiegel umgab und ihm zugleich als Halter diente. Weiter war noch ein von oben herabhängendes Hartporzellanrohr (4) zum besonderen Schutz des oberen Teils des Tiegels angebracht.

Von großem Nachteil ist bei dieser Beheizungsart die starke Abhängigkeit vom Querschnitt des Schmelzgutes. Für die einzelnen Metalle bestehen Grenzquerschnitte, von denen ab sie nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden können (für Cu, Au und Ag etwa 40 bis 50 mm²).

Eine Durchwirbelung der Schmelze, die mit diesem Schmelzverfahren stets verbunden ist und im allgemeinen wegen der guten Entgasung sehr geschätzt wird, ist für die Einkristallzüchtung unerwünscht. Bei den sehr kleinen Querschnitten trat eine Wirbelung jedoch nicht oder doch nur in so geringem Maße auf, daß ein störender Einfluß, wenigstens bei reinen Metallen, nicht bemerkt werden konnte.

b) Anordnung bei indirekter Beheizung. Der wesentliche Unterschied gegenüber der direkten Beheizung besteht in der Verwendung eines den Tiegel umgebenden Wolframrohres* als dem eigentlichen Heizkörper. Dies bietet folgende Vorteile:

1. Steigerung der Ofenleistung bei Verringerung der Ofenbelastung.

2. Unabhängigkeit vom Querschnitt des Schmelzgutes und der Art des Tiegelmaterials (Leiter oder Nichtleiter).

3. Verhütung einer Wirbelung der Schmelze, da diese fast völlig gegen das magnetische Wechselfeld abgeschirmt ist.

Aus diesem Grunde gelang wohl mit dieser Anordnung die Züchtung von Misch-Einkristallen größeren Durchmessers als bei direkter Beheizung (vgl. Abschnitt II).

Infolge dieser großen Vorzüge wurde die Mehrzahl der Schmelzen bei indirekter Beheizung ausgeführt. Die Anordnung im Vakuum-Porzellanrohr zeigt Fig. 2b.

Der Graphittiegel (1) wird von dem Wolframrohr (2) umgeben, das innen zylindrisch, außen konisch verläuft, um die Heizwirkung nach unten allmählich abzuschwächen. Das Wolframrohr ist in einem Kohlerohr (3) aufgehängt, das auf einem Porzellanrohr (6) aufsteht. Im übrigen ist die Anordnung dieselbe wie in Fig. 2a. Bei der Verwendung von schlechtleitendem Tiegelmaterial mußte auf besseren seitlichen Wärmeschutz geachtet werden. Zu diesem Zwecke wurde zwischen Tiegel und Wolframrohr noch ein weiteres Porzellanschutzrohr angeordnet.

4. Der Schmelzvorgang.

Das Züchten von Einkristallen geht mit diesen Anordnungen verhältnismäßig leicht und, insbesondere bei Kupfer, Silber und Gold, äußerst rasch vonstatten. Das Material wird möglichst in Stabform in den Tiegel gebracht und vorsichtig von unten her aufgeschmolzen. Hierauf wird es kurze Zeit flüssig gehalten, um möglichst alle gelösten Gase zu entfernen (Entgasen). Es erwies sich als besonders vorteilhaft, die Schmelze hierbei zu überhitzen, weil dann die Kristalle viel seltener fehlerhaft waren als bei niederen Entgasungstemperaturen (vgl. Abschnitt III).

Der Abkühlungsprozeß verlief verschieden je nach Art der verwendeten Metalle und Tiegel. Teils wurde die Methode von Hausser und Scholz, teils die von Bridgman angewendet, indem in einem Falle während des ganzen Abkühlungsvorganges die Stellung des Tiegels konstant gehalten

* Herrn Dr. Koref von der Osramstudiengesellschaft möchten wir für die Anfertigung des Wolframrohres auch an dieser Stelle bestens danken.

Tabelle 1a.

Schmelzvorgang eines Kupfer-Einkristalls bei direkter Beheizung.

Vorgang	Zeit Min.	Strom in der Ofenspule Amp.	Tiegelstellung cm
Aufschmelzen	20	165	0
Gasen	10—20	160—150	0
Abkühlen	10	155	2,5
	5	155—150	2,5
	5	150—145	2,5
Ausschalten	—	0	—

Tabelle 1b.

Schmelzvorgang eines Kupfer-Einkristalls bei indirekter Beheizung.

Vorgang	Zeit Min.	Strom in der Ofenspule Amp.	Tiegelstellung cm
Aufschmelzen	10	115	1
Gasen	5	110	0,5—1
Abkühlen	5	98—95	2,5
	5	95—90	3,5
	5	90—85	3,5
Ausschalten	—	0	—

Tabelle 1c.

Schmelzvorgang eines Nickel-Einkristalls bei indirekter Beheizung.

Vorgang	Zeit Min.	Strom in der Ofenspule Amp.	Tiegelstellung cm
Aufschmelzen	10	122	— 1,
	10	122	— 0,5
	5	122	0,
Gasen	5	115	0,5
	5	115	1,0
	10	112	1,3—1,5
	10	112	1,8
Abkühlen	10	110	2,0
	10	110	2,3
	10	110	2,5
	10	110	2,8
	10	110	3,0
	10	110	3,3
	usw.	usw.	usw.
	10	110	5,8
	10	110	6,0
Ausschalten	—	0	—

Bei der Tiegelstellung bedeutet 0 = Normalstellung, d. h. der Tiegel befindet sich in der Mitte der Ofenspule. Die Zahlen geben an, um wieviel Zentimeter er sich darunter befindet.

und der Strom in der Ofenspule langsam vermindert wurde, während im anderen bei konstantem Strom der Vakuumeinsatz mit dem Tiegel allmählich stufenweise in der Spule herabgelassen wurde.

Die erstgenannte Methode konnte nur bei stark ausgeprägtem Temperaturgefälle angewendet werden (bei Schmelzen in Graphittiegeln) und verlief sowohl bei direkter wie bei indirekter Beheizung folgendermaßen: Der Vakuumeinsatz, der während des Aufschmelzens und Gasens so hing, daß sich der Tiegel ungefähr in der Mitte der Heizspule befand, wurde um etwa 2,5 bis 3,5 cm herabgelassen. Dadurch wird die Zone stärkster Heizung, die sich in der Mitte der Ofenspule (an der Stelle geringster Streuung des Wechselfeldes) befindet, an das obere Ende des Tiegels verlegt. Diese einmalige Lageänderung genügte zur Erzeugung des notwendigen Temperaturgefälles vollständig. Nun wurde der Strom in der Ofenspule allmählich vermindert und zwar ungefähr alle 5 Minuten um 5 Amp. Den genauen Verlauf des Schmelzvorgangs eines Kupfer-Einkristalls bei direkter und indirekter Beheizung gibt Tabelle 1a bzw. 1b. Es zeigt sich deutlich der große Unterschied im Stromverbrauch bei gleicher Heizleistung.

Bei der Herstellung von Nickel-Einkristallen wurde zur stärkeren Ausprägung des Temperaturgefälles die Herablaßmethode angewendet. Nach dem Aufschmelzen des Metalls, das stets bei höherer Stromstärke geschah, wurde ein empirisch bestimmter Strom in der Ofenspule eingestellt und über den ganzen Vorgang konstant gehalten. Der Vakuumeinsatz dagegen wurde mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von ungefähr 0,3 bis 0,4 mm/Min. stufenweise in der Spule herabgelassen. In Tabelle 1c ist der Verlauf der Züchtung eines Nickel-Einkristalls dargestellt. Zur Herstellung längerer Kristalle wurden oft beide Methoden kombiniert.

II. Die zur Einkristallzüchtung verwendeten Metalle und Metallegierungen.

An chemisch reinen Metallen fanden Kupfer, Silber, Gold* und Nickel Verwendung, von den binären Legierungen die Systeme Gold—Silber, Gold—Kupfer und Kupfer—Palladium, die sämtlich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Die Ausbeute an guten Kristallen war, sobald die richtigen Abkühlungsbedingungen für das betreffende Metall einmal ermittelt waren, äußerst hoch und betrug etwa 90%. Ein Ansetzen mit

* Chemisch reines Gold und Silber wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt Pforzheim-Frankfurt zur Verfügung gestellt.

mehreren Körnern an der Spitze ist sehr selten und bei öfterem Auftreten meist ein Zeichen für zu große Abkühlung an der Tiegelspitze*. Variation des Tiegelquerschnitts, Rauheit der Tiegelwandung nach mehreren Schmelzen und dergleichen üben keinen nachteiligen Einfluß aus**. Die Abmessungen der Kristalle sind begrenzt durch die Abmessungen der Ofenspule und des Wolframrohres. Ihr Durchmesser variiert zwischen 2 und 12 mm, ihre Länge beträgt 50 bis 60 mm, bei Verwendung eines besonders langen Wolframrohres bis zu 100 mm. Auf den Einfluß der Verunreinigungen wird in Abschnitt III näher eingegangen.

Die Herstellung von Einkristallen aus zwei ineinander löslichen Metallen gelang ebenfalls ohne Schwierigkeiten, obwohl die Erstarrung nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem beträchtlichen Temperaturintervall erfolgt und hierbei dauernd Diffusionsvorgänge zwischen fester und flüssiger Phase stattfinden. Irgendwelche Bewegung oder Erschütterung der Schmelze ist daher in diesem Falle von viel nachteiligerem Einfluß als bei reinen Metallen. Schon die geringe Wirbelung, die bei direkter Beheizung auftritt, macht eine einwandfreie Kristallzüchtung unmöglich, während bei indirekter Beheizung fehlerlose Mischkristalle von 50 mm^2 Querschnitt hergestellt werden konnten. Der Atomprozentgehalt war von keinem Einfluß; es wurden mit gleichem Erfolg 25, 50 und 75 At.-% Gold enthaltende Gold-Silber- und Gold-Kupfer-Mischkristalle hergestellt.

Von besonderem Interesse ist das System Gold—Kupfer infolge der Umwandlungen im festen Zustand bei 25 und 50 At.-% Au entsprechend den Verbindungen $AuCu_3$ und AuCu***. Im Gegensatz zum polykristallinen Material vollziehen sich diese schon im Verlauf der verhältnismäßig kurzen Abkühlungszeit vom Schmelzpunkt auf Zimmertemperatur. Beim Mischkristall mit 50 At.-% Gold geht die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur mit statistischer Atomverteilung in eine tetragonale mit regelmäßiger Atomanordnung durch direkte Längenänderung der kubischen Achsen der Elementarzelle über. Besondere Vorgänge bei der Umwandlung führten zur Auffindung eines bisher unbekannten Zwischenzustandes, worüber an anderer Stelle berichtet wurde****.

---

* In einem Falle ergaben sich stets Zwillingskristalle so lange, bis die Abkühlung an der Tiegelspitze durch Höherstellen des Tiegels vermindert wurde.

** Die Kristalle ließen sich auch in viereckigen Tiegeln mit gleichem Erfolg züchten (vgl. auch Fig. 8b).

*** C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **78**, 439, 1925; W. Weber, Diss. Stuttgart 1927; N. Kurnakow, Journ. Inst. Met. **155**, 305, 1916.

**** U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359, 1930.

Bemerkenswert ist, daß trotz der kurzen Erstarrungs- und Abkühlungszeit merkbare Konzentrationsunterschiede nicht auftraten. Die chemische Analyse* ergab bei einem 50 At.-% Gold enthaltenden Gold-Kupferkristall unten an der Spitze 75,65, in der Mitte 75,65 und oben 75,63 Gew.-% Gold (Genauigkeit $\pm$ 0,02). Die Kristalle ließen sich am besten in verdünnter Cyankalilösung mit etwas H_2O_2-Zusatz ätzen.

III. Der Einfluß der Verunreinigungen und Besonderheiten beim Schmelzvorgang.

Nach Angaben in der Literatur über die Einkristallherstellung ist der Einfluß von Verunreinigungen im Schmelzgut äußerst nachteilig für das gute Wachstum der Kristalle**. Es wurden daher möglichst chemisch reine Metalle verwendet, so chemisch reines Gold und Silber von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt Pforzheim-Frankfurt. Das Kupfer jedoch war einmal umgeschmolzenes amerikanisches Elektrolytkupfer mit einem Reinheitsgrad von nur etwa 99,5%. Die Verunreinigungen bestanden in der Hauptsache aus Kupferoxydul (etwa 0,4%), sowie Schwefel (etwa 0,03%) und Eisen (etwa 0,02%). Diese Verunreinigungen machten sich jedoch in keiner Weise störend bemerkbar; die Kupferstäbe ließen sich völlig zu einem Kristall ohne jeden Einschluß auskristallisieren. Wie nun mikroskopische Schliffbilder diese Kristalle zeigten, wurden die Verunreinigungen nicht etwa im zuletzt kristallisierenden Teil des Kristalls angesammelt und ausgeschieden, sondern sie wurden vom Kristall umwachsen und konnten in sehr feiner Verteilung im ganzen Kristallstab nachgewiesen werden.

Einen besonderen Einfluß hatte die Überhitzung des Schmelzgutes: nämlich eine Erhöhung der Ausbeute an fehlerlosen Kristallen, welche jedenfalls durch eine Verminderung der Kristallisationszentren in der Schmelze verursacht wurde. Da in neuester Zeit auch bei anderen Metallen unter anderen Umständen eine Verminderung der Kristallisationszentren durch Überhitzung gefunden wurde***, zeigt sich hier eine besondere, bisher noch unbekannte Eigenschaft der flüssigen Metalle.

Diese Annahme wird gestützt durch eine eigentümliche Erscheinung beim Züchten von Kristallen bestimmter Wachstumsrichtungen. Dies geschah durch Anschmelzen von Kristallstäben beliebiger Orientierung

---

* Die Analyse wurde in dankenswerter Weise von Herrn Dr.-Ing. R. Glauner am Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule, Stuttgart, ausgeführt.

** P. W. Bridgman, l. c. u. a.

*** E. Scheil, ZS. f. Metallkde. **21**, 124, 1929 bei Aluminium; A. Götz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930 bei Wismut.

an einen als Keim dienenden Kristall bestimmter Orientierung (vgl. Abschnitt VI). Hierbei wird der Kristall vollständig, der Keim teilweise aufgeschmolzen. Wird nun der Kristall zu wenig aufgeschmolzen, d. h. wird das Schmelzgut an der Anwachsstelle nicht um einen gewissen Betrag über die Schmelztemperatur erhitzt, so entstehen an der Anschmelzstelle vielfach polykristalline Einschlüsse. Das Aufschmelzen genügt somit nicht, um sämtliche Gitterverbände (Keime) zu lösen, sondern es ist hierzu eine bestimmte Überhitzung über den Schmelzpunkt erforderlich. Zu der gleichen Annahme gelangt A. Götz* in einer beim Abschluß vorliegender Arbeit erschienenen Veröffentlichung infolge ähnlicher Erscheinungen bei der Züchtung von Wismutkristallen bestimmter Orientierung. Er stellt den zur Zerstörung dieser restlichen Gittergebilde notwendigen Überhitzungsgrad zu 10° C über dem Schmelzpunkt fest.

IV. Die Bestimmung der Wachstumsrichtungen der Kristalle mit Röntgenstrahlen.

Zur Bestimmung der Lage der kristallographischen Achsen in Metallkristallen sind verschiedene, teils optische, teils röntgenographische Verfahren ausgebildet worden**. Die röntgenographische Bestimmung geschieht durch Aufnahmen im Drehkristallapparat oder im Röntgengoniometer. Bei letzterem ist die Orientierung des Kristalls mit einer Aufnahme vollständig bestimmt, bei ersterem nur die in der Drehachse liegende Richtung. In vorliegendem Falle genügte die Kenntnis der Wachstumsrichtung, die durch eine Drehkristallaufnahme bestimmt wurde. Hierzu wurde die Spitze des senkrecht in den Drehkristallapparat eingespannten Kristalls darüberstreifend angestrahlt. Die Auswertung der Aufnahmen kann nun auf verschiedene Weise erfolgen:

Aus dem Abstand der Schichtlinien wird der Identitätsabstand der Atome (n Richtung der Drehachse berechnet***; für die Bestimmung der Indizes iu, v, w) der Drehachse besteht dann die Gleichung $I = a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ Zu berücksichtigen ist, daß diese Gleichung nur für einfache Translationsgitter allgemein gültig ist. Beim flächenzentrierten kubischen Gitter ist für alle Richtungen mit zwei ungeraden Indizes der doppelte Wert von I

---

* A. Götz, l. c.

** P. W. Bridgman, l. c.; J. Weerts, ZS. f. techn. Phys. **9**, 126, 1928; J. Czochralski, Moderne Metallkde. 1924; E. Schiebold u. G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34, 1926; B. Schmidt, ZS. f. Phys. **58**, 577, 1929; W. P. Davey, Phys. Rev. **23**, 764, 1924.

*** Vgl. hierzu z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit R-Strahlen, 1927.

einzusetzen. Abgesehen von dieser Unsicherheit ist das Ergebnis noch sehr abhängig von der exakten Einzeichnung der Schichtlinien; dazu ist die Rechnung sehr umständlich.

Sehr genaue Resultate erhält man durch Berechnung des Winkels der Normalen einer beliebigen, möglichst einfachen Ebene mit der Drehrichtung. Es ist nach Polany:

$$\text{bei Aufnahmen auf Platten:} \quad \cos\varphi = \cos\vartheta\cos\delta,$$

$$\text{bei Aufnahmen auf Filmen:} \quad \cos\varphi = \frac{\sin\mu_n}{2\sin\vartheta},$$

wo $\operatorname{tg}\mu_n = e_n/A$. Es bedeuten: φ den Winkel zwischen der Drehachse und der Ebenennormale, ϑ den Reflexionswinkel, δ den Winkel, den der vom Mittelpunkt der Platte nach dem Reflexionspunkt der betreffenden Ebene gezogene Radius mit der Vertikalen bildet. Bei Filmen ist e_n der senkrechte Abstand des betreffenden Reflexionspunktes von der Nullinie (Äquator) und A der Kammerradius. Durch Bestimmung des Winkels φ zweier bekannter Ebenen läßt sich die Lage der Drehachse in einem stereographischen Diagramm angeben. Von Nachteil ist, daß die für die allgemeine Rechnung so bequemen Millerschen Indizes der Drehachse erst durch umständliche Rechnung aus der Formel

$$\cos\varphi = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

erhalten werden können. Hierbei sind (u, v, w) und (h, k, l) die Indizes der Drehrichtung und der Ebenennormale, φ der von ihnen eingeschlossene Winkel.

Eine andere, einfachere Methode, um aus einer Aufnahme sofort die gesuchten Indizes der Wachstumsrichtung ohne viel Rechnung angeben zu können, läßt sich für kubische Kristalle aus der Schichtlinienbeziehung ableiten, die folgendermaßen lautet:

$$hu + kv + lw = 0, 1, 2, 3 \text{ usw.}$$

Es bedeuten (h, k, l) die Indizes einer reflektierenden Ebene, (u, v, w) die Indizes der gesuchten Wachstumsrichtung. Die Zahlen rechts geben die Nummer der Schichtlinie an, auf der sich der Reflexionspunkt der betreffenden Ebene befindet, vom Äquator = 0 positiv nach oben gerechnet. Betrachtet man nun die Reflexionen der Würfelebenen eines flächenzentrierten, kubischen Gitters, deren Indizes (2, 0, 0), (0, 2, 0) und (0, 0, 2)

sind, so liegen diese im allgemeinsten Falle auf drei verschiedenen Schichtlinien mit den Nummern a, b und c. Man hat also folgende drei Gleichungen:

$$\begin{array}{lll} 1. & 2u = a & u = a/2, \\ 2. & 2v = b \quad \text{oder} & v = b/2, \\ 3. & 2w = c & w = c/2. \end{array}$$

Wie man hieraus ersieht, braucht man zur Bestimmung der Wachstumsrichtung (u, v, w) nur die Schichtlinien in die Aufnahme einzuzeichnen und festzustellen, auf welchen die Reflexionen der Würfelflächen liegen. Halbiert man die Nummern der Schichtlinien, so sind damit die Indizes der Wachstumsrichtung bestimmt. Beim Fehlen eines der Reflexpunkte der Würfelebenen können auch die Reflexpunkte anderer Ebenen zur Bestimmung zugezogen werden.

Angenommen, der dritte Index w liege auf einer Schichtlinie, die auf dem Film nicht mehr erscheint, so lassen sich mit Hilfe der Oktaederpunkte (1, 1, 1) leicht die drei Bestimmungsgleichungen aufstellen. Verwenden wir den zuunterst liegenden (1, 1, 1)-Punkt, der sich auf der d-ten Schichtlinie befinden soll, so lauten sie, wie leicht einzusehen:

$$\begin{array}{ll} 1. & 2u = a, \\ 2. & 2v = b, \\ 3. & u + v - w = d. \end{array}$$

Statt dessen kann man auch den obersten der vier Oktaederpunkte nehmen, dann lautet die dritte Gleichung:

$$3. \quad u + v + w = e,$$

wo e die Nummer der Schichtlinie dieses Punktes ist.

Der Grad der mit diesem Auswertungsverfahren erreichbaren Genauigkeit hängt nur davon ab, bis zu welcher Aufspaltung Reflexpunkte als zusammenfallend angenommen werden, bzw. von welcher Aufspaltung fast zusammenfallender Punkte ab es möglich ist, ein neues Schichtliniensystem einzuzeichnen. Im allgemeinen bewegt sich der Fehler zwischen wenigen Minuten bis zu 1^0 maximal. Bei größeren Fehlern ist die Aufspaltung zusammenfallender Punkte ebenfalls schon so groß, daß es stets möglich ist, ein neues Schichtliniensystem einzuzeichnen.

Bei der Numerierung der Schichtlinien ist zu beachten, daß bei Drehachsen mit zwei ungeraden Indizes sämtliche Schichtlinien mit ungeraden Nummern ausfallen, da beim flächenzentrierten Gitter der Identitätsabstand in diesen Richtungen nur halb so groß ist wie beim einfachen Translationsgitter. Als einfaches Kriterium hierfür dient der Um-

stand, daß die drei Reflexpunkte der Würfelflächen stets nur auf Schichtlinien mit geraden Nummern auftreten können. Als Auswertungsbeispiel ist in Fig. 3 die Punktlage einer Drehkristallaufnahme von einem Kupfer-Einkristall gezeichnet. In erster, grober Annäherung ergibt sich für die Drehachse die (111)-Richtung (gestrichelte Schichtlinien). Der dabei begangene Fehler beträgt etwa $4^0\,40'$; die Aufspaltung der auf den Äquator

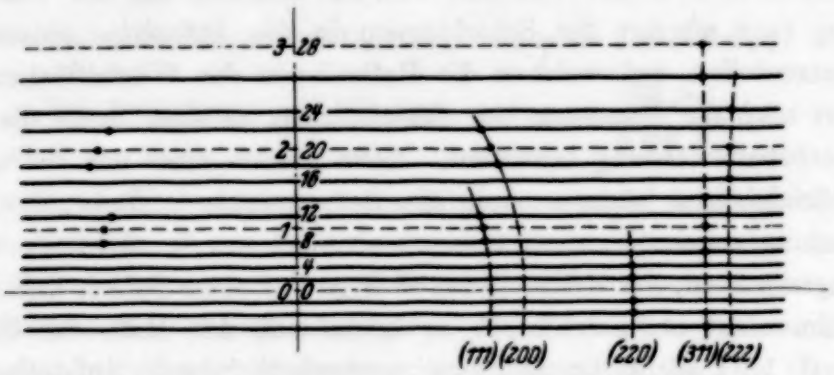


Fig. 3. Auswertungsbeispiel einer Drehkristallaufnahme.

reflektierenden (220)-Ebenen etwa 5,5 mm. Berücksichtigt man die Aufspaltung durch Einzeichnen eines engeren Schichtliniensystems, so ergibt sich aus der Lage der (200)-Punkte für die Drehachse die Richtung (9,10,11), welche von dem richtigen Wert nur noch um wenige Minuten abweicht.

Diese große Genauigkeit der Methode, welche an das an zweiter Stelle beschriebene Rechenverfahren heranreicht, beruht einerseits auf der großen Empfindlichkeit des Drehkristallverfahrens gegen kleine Veränderungen der Drehachse, andererseits auf dem Umstand, daß zur Auswertung weder Apparatekonstanten noch der Schichtlinienabstand, sondern nur die Schichtliniennummer benötigt werden.

V. Die Wachstumsrichtungen der Kristalle und ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen.

Die Kenntnis der Wachstumsrichtungen der Kristalle ist zur Beantwortung folgender Fragen von besonderem Interesse:

1. Ist die Wachstumsrichtung eine kristallographisch ausgezeichnete, hochsymmetrische Richtung?
2. Ist die Wachstumsrichtung von Kristallen, die unter denselben Verhältnissen nacheinander gezüchtet worden sind, gleich oder doch nahezu gleich?

Die Antwort hierauf geben die folgenden stereographischen Diagramme Nr. 1 bis 3 in Fig. 4, in die sämtliche gezüchteten Kristalle, teils auch

unter Berücksichtigung der Herstellungsart (Beheizungsart und Tiegel) eingezeichnet sind*. Wie man sofort erkennt, findet eine Bevorzugung der Richtungen höherer Symmetrie nicht statt; diese treten mit derselben Wahrscheinlichkeit wie alle anderen Richtungen auf. Weiter zeigen sie einen steten Wechsel der Wachstumsrichtungen von Kristall zu Kristall, wobei hochindizierte auf nieder indizierte Richtungen nach reiner Zufälligkeit folgen.

Es ist in letzter Zeit wiederholt der Versuch gemacht worden, den Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Wachstumsrichtung zu erfassen. Dabei handelt es sich in erster Linie um den Einfluß des Temperaturgefälles und des Tiegels.

a) *Das Temperaturgefälle.* Die Anisotropie der Kristalle in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit legte den Gedanken nahe, daß das in der Schmelze herrschende Temperaturgefälle einen Einfluß auf die Wachstumsrichtung ausüben könnte. Die Richtung bester Leitfähigkeit müßte mit dieser mehr oder weniger zusammenfallen. Ein derartig einfacher Zusammenhang besteht jedoch nicht, wie aus der Orientierung der im Verlauf dieser Arbeit gezüchteten Kristalle einwandfrei hervorgeht. Weiter wurden von verschiedener Seite** Untersuchungen darüber angestellt, ob für die einzelnen kristallographischen Richtungen bestimmte günstige bzw. ungünstige Temperaturgefälle existieren, bei denen ihre Züchtung möglich bzw. unmöglich wäre. Durch die neueste Arbeit von A. Götz***, welche infolge ihrer sehr vorteilhaften Versuchsanordnung sehr beweiskräftig erscheint, wurde auch diese Frage in negativem Sinne beantwortet.

Um einen Überblick über die Abkühlungsverhältnisse bei der Einkristallzüchtung nach der hier beschriebenen Methode zu bekommen und die Größe des Temperaturgefälles sowie die Kristallisationsgeschwindigkeit angeben zu können, wurden Temperaturmessungen während des Schmelzvorgangs von Kupferkristallen ausgeführt. Hierzu wurde der Tiegelmantel zur Aufnahme von drei Thermoelementen aus Platin-Platin-Rhodium an drei Stellen mit Längsbohrungen versehen, welche vom oberen Ende des Tiegels verschieden weit hinabreichten. Das unterste Thermoelement befand sich nahe an der inneren Tiegelspitze, die beiden anderen 25 bzw.

---

* Infolge der hohen Symmetrie der kubischen Kristallklasse ist nur $^1/_{48}$ der den Kristall umhüllenden Kugel zu betrachten, nämlich das Dreieck (100), (110) und (111). Sämtliche möglichen Richtungen liegen in diesem Dreieck.

** A. G. Hoyem u. E. P. T. Tyndall, Phys. Rev. **33**, 81, 1929; A. Götz u. M. F. Hasler, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 646, 1929.

*** A. Götz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930.

50 mm höher, so daß die Temperatur des Kristalls ungefähr an der Spitze, in der Mitte und unterhalb des Kopfes gemessen werden konnte. Die Elemente waren zur Unterdrückung einer störenden Wärmeableitung

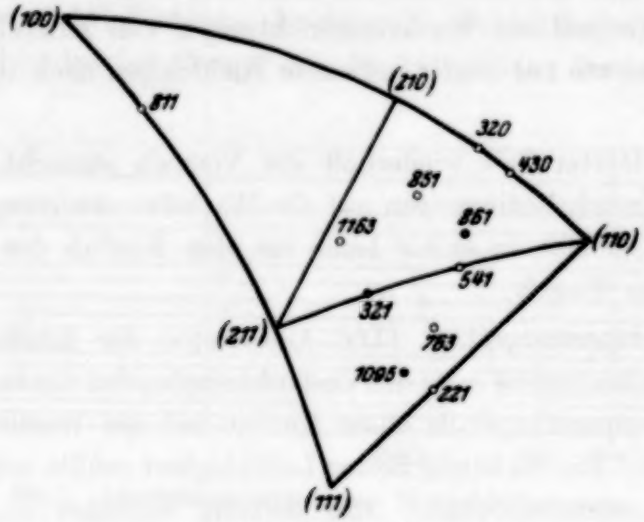


Diagramm Nr. 1 a.
Kupferkristalle, ● direkte Beheizung, ○ indirekte Beheizung.
Tiegel entsprechend Fig. 8 a.

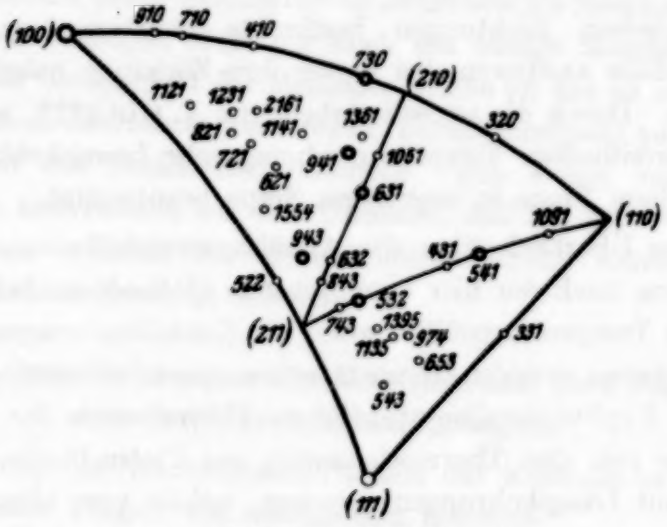


Diagramm Nr. 1 b.
Kupferkristalle, indirekte Beheizung.
Tiegel entsprechend Fig. 8 b.
Doppelringe = 2 und mehr Kristalle derselben Richtung.

Fig. 4.

möglichst dünndrähtig gewählt (0,2 mm Durchmesser) und wurden isoliert in Quarzschutzröhrchen von etwa 2 mm Durchmesser in die Tiegelkanäle eingeführt.

Den allgemeinen Temperaturverlauf bei einer Kupfer-Kristallzüchtung bei indirekter Beheizung zeigt Fig. 5. Die Kurve kann in vier Abschnitte eingeteilt werden: Das Aufschmelzen von 15 bis 1084° C, welches äußerst

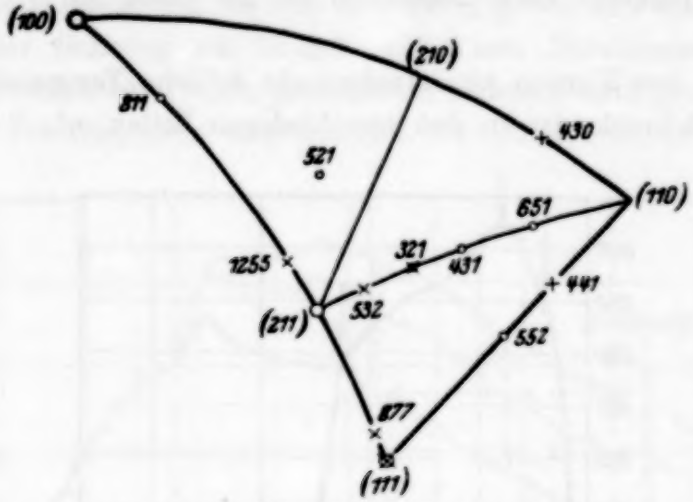


Diagramm Nr. 2.
○ Silberkristalle, × Gold-Silber-Mischkristalle mit 25,50 und 75 At.-% Gold.

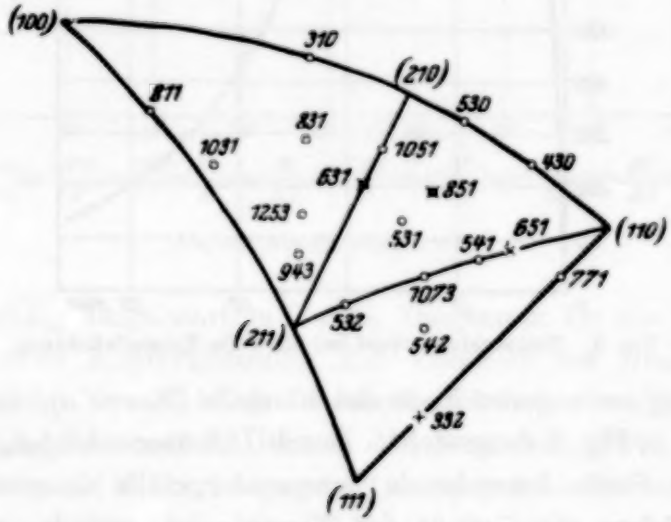


Diagramm Nr. 3.
Gold-Kupfer-Mischeinkristalle, ○ 50 At.-% Gold, × 25 At.-% Gold.

Fig. 4.

rasch erfolgt, das Überhitzen von 1084 bis 1245° C, das Abkühlen von 1245 bis 1000° C durch allmähliches Vermindern des Ofenstroms (meist nur so lange ausgeführt, bis die Erstarrung der Oberfläche des Kristalls festgestellt werden konnte), und das Ausschalten des Stroms.

Im besonderen interessieren nur die beiden mittleren Abschnitte der Kurve, für welche die Temperaturmessungen an drei Stellen des Kristalls

durchgeführt wurden und die in vergrößertem Maßstab unter Angabe des jeweiligen Ofenstroms und der Tiegelstellung in Fig. 6 gezeichnet sind. Aus den Kurven geht deutlich hervor, wie durch die Änderung der Tiegelstellung die heißeste Zone allmählich an das obere Ende der Schmelze verlegt wird.

Die aus den Kurven zu entnehmende örtliche Temperaturverteilung entlang der Schmelze ist zu drei verschiedenen Zeiten, nämlich zu Beginn

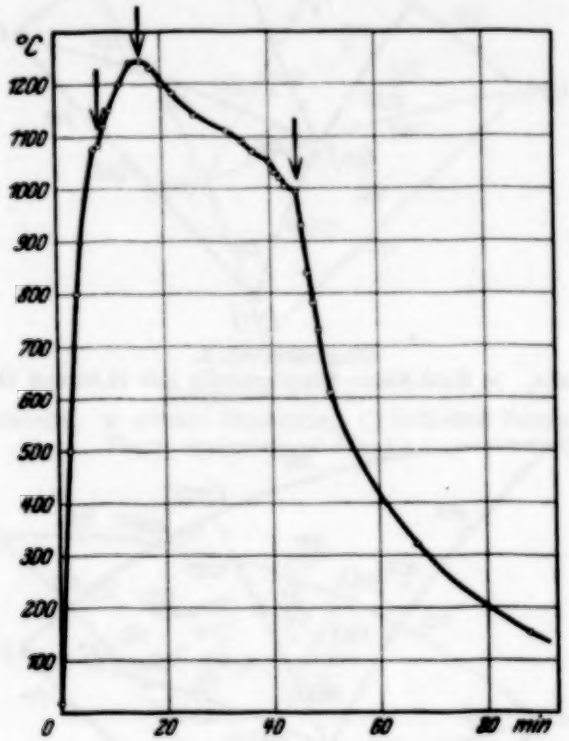


Fig. 5. Temperaturverlauf bei einer Cu-Kristallzüchtung.

der Erstarrung am unteren Ende des Kristalls (Kurve *a*), in der Mitte (*b*) und oben (*c*), in Fig. 7 dargestellt. Durch Differenzenbildung kann hieraus das an jeder Stelle herrschende Temperaturgefälle entnommen werden. Es ist, wie schon die Gestalt der Kurve zeigt, örtlich stark variabel; im unteren Teil ergibt sich (Kurve *b*)

$$\Delta \tau_1 / \Delta t = 1{,}8^0\,\mathrm{C/mm},$$

im oberen

$$\Delta \tau_2 / \Delta t = 1{,}1^0\,\mathrm{C/mm}.$$

Dies sind nur Mittelwerte, die insbesondere im oberen Teil noch einer stärkeren zeitlichen Schwankung unterliegen.

Aus den Temperaturkurven kann auch die Kristallisationsgeschwindigkeit entnommen werden. Sie ergibt sich im Mittel zu 3,5 mm/Min.

b) Der Tiegel. Der Einfluß des Tiegels ist zurückzuführen auf die Beschaffenheit der Tiegelspitze und des unteren Teiles des Tiegels. Bei vorliegenden Versuchen wurden zwei verschiedene Tiegel verwendet: solche mit gleichmäßiger Bohrung bis zum Grunde (Fig. 8a) und solche mit einer Verengung der Bohrung am Grunde auf 2 mm Durchmesser (Fig. 8b). Die in den betreffenden Tiegeln gezüchteten Kristalle sind gesondert in ein stereographisches Diagramm eingezeichnet. Es enthält Diagramm 1a, Fig. 4,

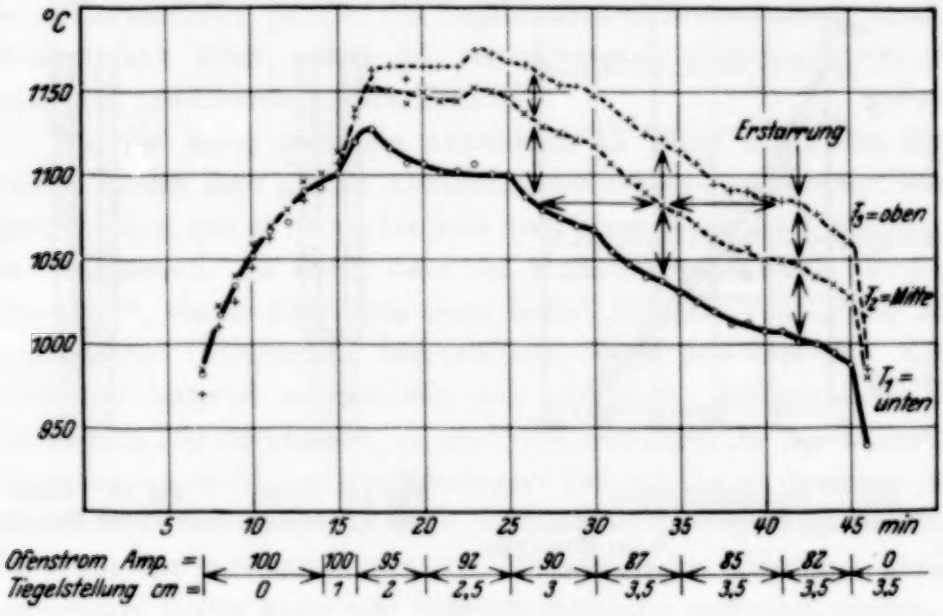


Fig. 6. Abkühlungskurven.

die in gleichmäßig aufgebohrtem Tiegel, Diagramm 1b die in verengtem Tiegel gezüchteten Kupferkristalle. Ein Vergleich der Diagramme zeigt nun eine deutliche Verschiebung der häufigsten Lage der Flächenpole: in Diagramm 1b liegen sämtliche Pole in den Dreiecken (100), (210), (211) und (111), (110), (211), im Diagramm 1a dagegen bis auf eine Ausnahme in den beiden unteren Dreiecken (111), (110), (211) und (211), (210), (110). Hieraus geht hervor, daß Bereiche bevorzugten Wachstums existieren, deren Lage durch entsprechende Ausbildung des Tiegels im untersten Teil verändert werden kann. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann, auch auf Grund der Bridgmanschen* Überlegungen über den Einfluß der Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeiten auf die Wachstumsrichtung, nicht gegeben werden. Es ist anzunehmen, daß in der Schmelze herrschende Kräfte, die vom Durchmesser der Tiegelbohrung abhängig

* l. c.

sind (Kapillarkräfte?), bereits im flüssigen Zustande einen Einfluß auf die Anordnung der Atome ausüben.

Die endgültige Orientierung eines Kristalls wird jedoch dadurch bestimmt werden, in welcher Lage sich der erste Gitterverband, der Keim, in der Tiegelspitze ansetzt. Dies wird hauptsächlich von der Beschaffenheit des Tiegelgrundes abhängig sein, der jedoch infolge seiner kleinen Abmessungen stets den größten Veränderungen ausgesetzt ist. Jede neue

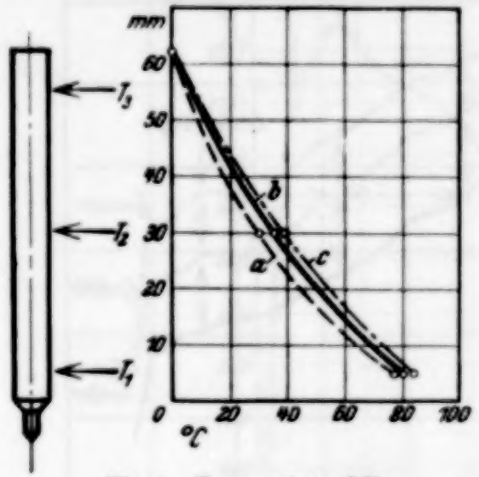


Fig. 7. Temperaturgefälle.
Kurve *a*: Zurzeit der Erstarrung unten (T_1),
„ *b*: „ „ „ in der Mitte (T_2),
„ *c*: „ „ „ oben (T_3).

Fig. 8a. Tiegel mit Verengung.

Fig. 8b. Tiegel mit glatter Bohrung.

Schmelze, das Einbringen und Entfernen des Materials, ändert seine Beschaffenheit mehr oder weniger und gibt somit Anlaß zu einem Orientierungswechsel. Vergleicht man die Lage der Flächenpole nacheinander in demselben Tiegel geschmolzener Kristalle, so treten oft neben sprunghaften Änderungen solche von nur wenigen Graden auf, die erkennen lassen, daß sich der Keim in nur wenig veränderter Lage unten angesetzt hat.

VI. Die Beeinflussung der Wachstumsrichtnng und die Herstellung von Kristallen gewünschter Orientierung*.

1. Prinzip der Methode.

Nachdem es einmal gelungen war, Metalleinkristalle herzustellen, trat das Bedürfnis auf, zu bestimmten Versuchszwecken solche von bestimmter Orientierung zu züchten. Wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, besteht bis heute keine Möglichkeit, durch Änderung der Versuchsbedingungen das Kristallwachstum so zu beeinflussen, daß in reproduzierbarer

* R. Glocker u. L. Graf, ZS. f. anorgan. Chem. **188**, 232, 1930.

Weise Kristalle einer gewünschten Orientierung entstehen. Es lag nun nahe, die Züchtung der Kristalle auf Keimen der gewünschten Orientierung zu versuchen. Als das geeignetste Verfahren erwies sich anfänglich das Fadenziehverfahren von Czochralski, mit dem es zuerst Grüneisen und Goens* gelang, Einkristalldrähte bestimmter Orientierung herzustellen. Um den Drähten eine gewünschte Orientierung zu geben, wird statt eines Glas- oder Quarzstäbchens ein Einkristalldraht zum Herausziehen des Fadens verwendet. Indem man nun die Längsachse des Keimdrahtes beim Herausziehen parallel der Zugrichtung oder unter einem bestimmten Winkel dazu führt, erhält der herausgezogene Einkristalldraht dieselbe oder eine gewünschte andere Richtung.

Für die durch geeignete Abkühlung im Tiegel erhaltenen Kristalle, welche infolge ihrer großen Abmessungen für Versuche aller Art besonders geeignet sind, gab es jedoch bis jetzt noch keine Möglichkeit, das Wachstum zu beeinflussen. Es wurde zwar von Hausser und Scholz der Gedanke erwogen**, durch Anbringen eines Keims auf dem Tiegelgrund Kristalle gewünschter Orientierung herzustellen. Wird das über den Keim geschichtete Material so vorsichtig aufgeschmolzen, daß nur dieses und der Keim zum Teil aufschmilzt, so wird beim Erstarren die Kristallisation der Schmelze an dem unaufgeschmolzenen Teil des Keims beginnen und mit derselben Orientierung wie dieser weiterwachsen. Die Wachstumsrichtung ist somit nur von dem unten eingebrachten Keim abhängig; durch entsprechende Keime kann jede beliebige Richtung gezüchtet werden. Über die praktische Durchführbarkeit dieses Gedankens finden sich jedoch in der Veröffentlichung von Hausser und Scholz keinerlei Angaben.

2. Die praktische Ausführung.

Dieser Gedanke ließ sich in einfachster Weise für das hier beschriebene Verfahren der Einkristallzüchtung verwirklichen; dabei konnte die ganze Anordnung ohne Veränderung beibehalten werden. Insbesondere erwies sich die Verwendung des Induktionsofens wegen seiner leichten und raschen Regulierbarkeit der Heizleistung sowie wegen der sehr genauen Reproduzierbarkeit des ganzen Schmelzvorgangs als äußerst vorteilhaft.

a) Die Herstellung des Keims. Als Keim wird ein kleines Kristallstäbchen von 2 mm Durchmesser und 6 bis 8 mm Länge verwendet, das in der Längsachse die für den neu zu züchtenden Kristall gewünschte kristallographische Richtung hat. Die Herstellung eines derartigen Kristall-

* l. c.

** W. Hausser u. P. Scholz, l. c.

stäbchens von der entsprechenden Orientierung kann auf mancherlei Weise geschehen. Besonders einfach ist es, wenn schon ein Kristall der gewünschten Richtung vorhanden ist. Dieser wird mit größter Vorsicht auf 2,2 bis 2,3 mm Durchmesser abgedreht. Es dürfen nur sehr feine Späne dabei abgenommen werden, weil sonst der Kristall bis in sehr tiefliegende Schichten zerstört wird. Auch bei vorsichtigstem Abdrehen erfolgt eine Zerstörung der obersten Schichten auf eine Tiefe von etwa $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ mm. Eine Röntgenaufnahme zeigt ganz gleichmäßig geschwärzte Debyeringe. Ein derartiges Kristallstäbchen kann als Keim nicht verwendet werden, da es beim Erhitzen rekristallisieren würde. Es müssen daher, um einen völlig unbeschädigten Keim zu erhalten, die letzten zwei Zehntel der Oberfläche mit verdünnter Salpetersäure abgeätzt werden. Eine Kontrollaufnahme mit Röntgenstrahlen (Drehkristallaufnahme) zeigt dann wieder die für Einkristalle charakteristischen diskreten Punkte. Im allgemeinen ist eine Kontrollaufnahme nicht nötig; der Keim muß nur so weit abgeätzt werden, bis die charakteristischen Einkristallreflexionen wieder auftreten.

Steht kein Kristall der gewünschten Orientierung zur Verfügung, so kann der Keim auch aus einem beliebig orientierten Kristall hergestellt werden. Man wird einfacherweise einen solchen Kristall wählen, dessen Wachstumsrichtung senkrecht zu der gewünschten Orientierung liegt; derartige Kristalle sind meist vorhanden. Von diesem wird ein Scheibchen von etwa 4 mm Breite abgeschnitten. Durch zwei Drehkristallaufnahmen um zwei beliebig in der Scheibchenebene liegende Achsen wird die Lage der gesuchten Richtung bestimmt. Hierzu wurde eine kleine Vorrichtung verwendet, die gestattet, den Keim genau in der bestimmten Richtung aus dem Scheibchen herauszudrehen. Der Einspannkopf des Drehkristallapparats (Fig. 9) wurde mit einer abnehmbaren Einspannvorrichtung (2) versehen, die sich durch einen Konus (1) zentrierte. War die gewünschte Orientierung bestimmt, so wurde das Scheibchen (3) mitsamt der Einspannvorrichtung (2) auf die Drehbank gespannt und abgedreht, wodurch genaueste Beibehaltung der Orientierung gewährleistet wurde.

b) Tiegel, Schmelzgut und Schmelzvorgang. Es wurde ein Graphittiegel verwendet, dessen Bohrung von 7,5 mm Durchmesser sich am Grunde auf 2 mm verengert (Fig. 8b); der enge Teil hat nur eine Länge von 5 mm und dient zur Aufnahme des „Keimes". Die Anordnung des Tiegels ist wie in Fig. 2b. Als Schmelzgut muß zum mindesten im Vakuum vorgeschmolzenes Material verwendet werden, da im anderen Falle durch die freiwerdenden Gase ein vorsichtiges Aufschmelzen von oben her unmöglich gemacht wird. Bessere Ergebnisse erzielt man, wenn man Einkristall-

stäbe verwendet, deren Orientierung beliebig sein kann. Dies bedeutete keine weitere Erschwerung, da die Entgasung der Stäbe mit der gleichen Anordnung im Hochfrequenzofen vorgenommen wurde; so mußte nur die Abkühlung etwas langsamer durchgeführt werden, um Einkristalle zu erhalten. Es ist dies eine merkwürdige Erscheinung, daß die Züchtung dann am besten gelingt, wenn Einkristalle als Ausgangsmaterial verwendet werden. Bei grobkristallinem Material entstehen meist seitliche Einschlüsse,

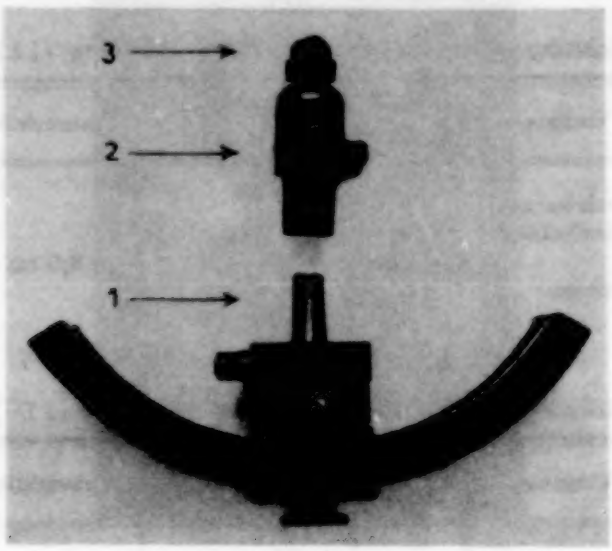


Fig. 9.

obwohl in beiden Fällen das Material bis zum Keim in genau der gleichen Weise aufgeschmolzen wird. Zur Aufnahme des Keimes wird der Kristallstab an seiner Spitze angebohrt und das durch das Aufbohren verformte Material weggeätzt, da sonst gerade an der Anwachsstelle durch Rekristallisation neue Körner entstehen, die ebenfalls als Keime wirken und unter Umständen kleinere strahlige Einschlüsse um die Anwachsstelle herum hervorrufen können (vgl. Abschnitt III).

Die Bestimmung der Stärke und Dauer der Erhitzung, die zum Auf- und Anschmelzen des Schmelzgutes an den Keim nötig war, geschah durch Kontrollschmelzen mit Metallstäben derselben Abmessungen wie die Kristalle. Für einen passend gewählten Strom in der Ofenspule, der über die ganze Aufschmelzzeit konstant gehalten wird, ermittelt man die genaue Zeitdauer bis zum Aufschmelzen der Oberfläche des Stabes sowie die Zeitdauer des Weiterheizens, die nötig ist, um ihn bis zum Keim hinab und diesen noch zur Hälfte zu schmelzen. Zur Kontrolle, wieweit der Stab geschmolzen ist, wurden in ihn im Abstand von 1 bis 2 mm Marken

eingefeilt. Zur Unterbrechung des Weiterheizens, das meist nur 3 bis 5 Minuten dauerte, wurde der Strom in der Ofenspule vermindert und zur weiteren langsamen Abkühlung nach und nach ausgeschaltet. Die Eintauchtiefe des Vakuumeinsatzes wurde wie beim gewöhnlichen Schmelzvorgang geändert. Tabelle 2a gibt einen Überblick über eine Kupferkristallzüchtung mit einem Keim der Richtung (111); Tabelle 2b für eine Silberkristallzüchtung mit Keim der Richtung (110).

Tabelle 2a.
Züchtung eines Kupferkristalls in Richtung (111).

Vorgang	Zeit Min.	Strom Amp.	Eintauchtiefe
Aufschmelzen .	9	110	
Weiterheizen .	6	110	
Abkühlen . .	5	100—95	3,5 cm
	5	95—90	
	6	90—85	

Tabelle 2b.
Züchtung eines Silberkristalls in Richtung (110).

Vorgang	Zeit Min.	Strom Amp.	Eintauchtiefe
Aufschmelzen .	12	95	
Weiterheizen .	4	95	
Abkühlen . .	5	87—85	3,5 cm
	5	85—80	
	4	80—77	

Das vorliegende Verfahren war an Kupferkristallen entwickelt worden und fand eine praktische Anwendung bei Versuchen zur Bestimmung der Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung (ausgeführt von Herrn Dr.-Ing. R. Glauner am Röntgenlaboratorium)*.

Anzüchtungen an Silberkristallen verliefen ebenfalls erfolgreich; dagegen konnten Versuche, welche mit Kupfer-Gold-Mischkristallen von 50 At.-% Gold auf Keimen derselben Zusammensetzung und auf reinen Kupferkeimen gemacht worden waren, nicht mit Erfolg durchgeführt werden. Die Ursache ist vielleicht prinzipieller Natur und darin begründet, daß die Mischkristalle nicht bei einer wohldefinierten Temperatur, sondern in einem größeren Intervall erstarren. Doch kann dies infolge der beim

* l. c.

System Gold—Kupfer auftretenden Komplikationen nicht mit völliger Sicherheit geschlossen werden.

Die an Kupfer- und Silberkristallen ausgeführten Anzüchtungen sind in den Tabellen 3 und 4 unter Angabe der Herstellung des Keimes und

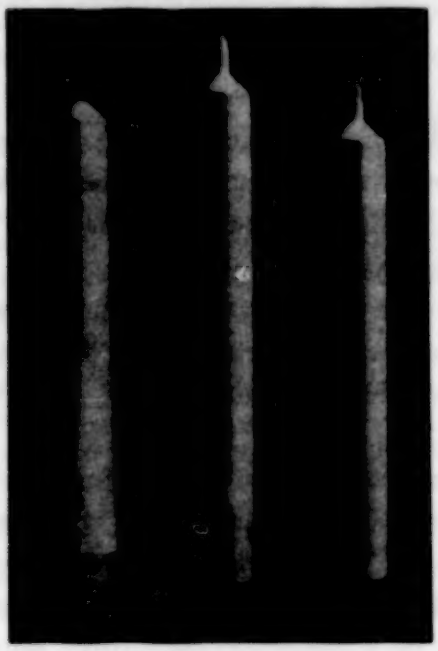


Fig. 10.

der Stückzahl der in dieser Richtung gezüchteten Kristalle zusammengestellt.

Fig. 10 zeigt einen zum Anschmelzen präparierten Silberkristall, daneben den Keim, sowie zwei in Richtung (1, 0, 0) gezüchtete Kristalle; die Anschmelzstelle an den Keim ist deutlich sichtbar.

Tabelle 3.

Nach bestimmten Richtungen gezüchtete Kupferkristalle.

Indizes	Ungefähre Lage zwischen	Stückzahl	Herstellung des Keims
(100)	—	8	aus einem gleichorientierten Kristall
(110)	—	3	herausgedreht aus einem (100)-Kristall
(111)	—	3	
(730)	(100)—(110)	1	aus einem gleichorientierten Kristall
(1095)	(110)—(111)	1	
(943)	(100)—(111)	2	
(861)	(211)—(110)	1	

Tabelle 4.
Nach bestimmten Richtungen gezüchtete Silberkristalle.

Indizes	Stückzahl	Herstellung des Keims
(100)	2	aus einem gleichorientierten Kristall
(110)	1	aus einem (100)-Kristall
(111)	1	aus einem gleichorientierten Kristall

Zusammenfassung. Es wird eine neue Methode zur Einkristallherstellung im Laboratoriums-Hochfrequenzofen angegeben und ausführlich beschrieben. Außer Kupfer-, Silber- und Goldkristallen sowie Gold-Silber-, Gold-Kupfer- und Palladium-Kupfer-Mischkristallen gelingt insbesondere auch die Züchtung von Nickelkristallen.

Zur Bestimmung der Wachstumsrichtungen der Kristalle wird ein einfaches Verfahren angegeben, das gestattet, dieselben ohne umständliche Rechnung mittels der Schichtlinienbeziehungen aus einer Drehkristallaufnahme zu erhalten.

Die Abhängigkeit der Wachstumsrichtung von den Versuchsbedingungen (Temperaturgefälle und Tiegelbeschaffenheit) wird untersucht.

Zur Herstellung von Einkristallen bestimmter gewünschter Orientierungen wird ein neues Verfahren ausgebildet. Es beruht auf der Verwendung von Keimkristallen, die im Tiegelgrund angeordnet werden und dem darüber aufgeschmolzenen Kristall ihre Orientierung aufprägen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Glocker, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein stetes Interesse und seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Beschaffung der notwendigen Apparate zu danken.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule.

Über Photoionisation des Cäsiumdampfes durch Absorption von Linien der Hauptserie†.

Von **Kurt Freudenberg** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1930.)

Der Prozeß der Photoionisation von Cäsiumdampf wird nach der Methode von Foote und Mohler beobachtet. Insbesondere wird durch Vergleich der Photoionisation im diskontinuierlichen und im kontinuierlichen Spektrum unter Variation der Versuchsbedingungen die Frage studiert, wie die Ionisation bei Einstrahlung von Linien der Absorptionsserie des Cäsiums zustande kommt. In Übereinstimmung mit einer neuen Arbeit von Mohler und Boeckner wird festgestellt, daß dieser Prozeß offenbar nach der Gleichung

$$Cs^* + Cs = Cs_2^+ + e$$

vor sich geht. Über die Resultate der genannten Arbeit hinaus wird festgestellt, daß auch mit der blauen Cäsiumlinie $1s - 3p$ und mit der roten Cäsiumlinie $1s - 2p$ eine Photoionisation zu erzielen ist. Aus der Abhängigkeit der Stärke, der durch diese Linien bedingten Ionisationseffekte von der Intensität der Strahlung, dem Druck und der Temperatur des bestrahlten Gases ist es möglich, die Ionisierungsarbeit des Cäsiummoleküls $J_m = 3{,}17$ Volt, die Dissoziationsarbeit des Cäsiummoleküls $D_m = 0{,}35$ Volt und die Dissoziationsarbeit des Cäsiummolekülions $D_i = 1{,}05$ Volt mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}2$ Volt zu bestimmen.

Bis vor einigen Jahren gab es nur wenige, qualitative Messungen über die Photoionisation in Alkalimetalldämpfen. Direkte Messung der durch Licht gebildeten Ionen war aus zwei Gründen schwierig. Einmal war es schwer, bei solchen Messungen den photoelektrischen Oberflächeneffekt auf festen Alkalischichten auszuschalten, und zweitens waren die mit den bekannten Lichtquellen erzielbaren Ionenströme so schwach, daß genauere Messungen unmöglich waren. Trotzdem gelang es Williamson††, in Kalium eine direkte Photoionisation bei Benutzung von Filtern durch Licht der Wellenlängen von 2800 bis 3100 Å nachzuweisen. Die Seriengrenze der Kaliumhauptserie liegt bei 2856 Å. Samuel††† bestätigte diese Messungen. Kunz und Williams†††† fanden in Cäsiumdampf eine Ionisation durch Licht zwischen 3140 und 3220 Å. Hier liegt die Seriengrenze bei 3183 Å. In einer Arbeit über Photoionisation in Kaliumdampf findet Lawrence§

† Göttinger Dissertation.
†† R. C. Williamson, Phys. Rev. **21**, 107, 1923.
††† R. Samuel, ZS. f. Phys. **29**, 209, 1924.
†††† J. Kunz u. E. H. Williams, Phys. Rev. **22**, 456, 1923.
§ E. O. Lawrence, Phil. Mag. **50**, 345, 1925.

eine Ionisation erst unterhalb 2610 Å. Er schreibt diesen Effekt einer Ionisation des Kaliummoleküls zu, da die Seriengrenze des Atoms bei 2856 Å liegt.

Einen großen Fortschritt in der Untersuchung von Photoionisation in Alkalimetalldämpfen bedeutet die Arbeit von Foote und Mohler*. Sie überwanden die bestehenden Schwierigkeiten dadurch, daß sie die von Hertz** und Kingdon*** gemachte Beobachtung verwandten, daß Ionen, die in eine negative Raumladung gelangen, durch Abschwächen derselben ein sehr starkes Anschwellen des Elektronenstroms verursachen.

Fig. 1 zeigt das von Mohler und in dieser Arbeit verwandte Gefäß. Zwischen Glühdraht G und Metallzylinder Z sei eine solche Spannung angelegt, daß man weit von der Sättigung entfernt ist. Man hat dann

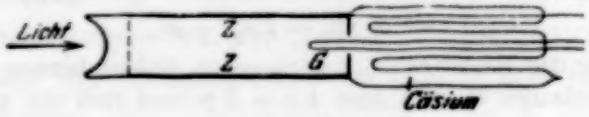


Fig. 1.

einen durch Raumladung begrenzten Strom. In dem Gefäß befinde sich ein Gas, das mit den Elektronen elastische Zusammenstöße ergibt. Dann ist bei gegebener Spannung die Raumladung um so größer, je größer der Druck ist. Werden jetzt in diesem Gas wenige positive Ionen und Elektronen erzeugt, so beeinflussen die neugebildeten Elektronen die Raumladung praktisch nicht. Die positiven Ionen dagegen werden jedoch dank ihrer großen Masse und ihres relativ großen Radius sehr langsam den Glühdraht erreichen. Durch das Vorhandensein eines positiven Ions wird der die Anode erreichende Elektronenstrom in erster Annäherung um so viele Elektronen vergrößert, als dem Verhältnis der mittleren Verweilzeit eines positiven Ions zu der Verweilzeit eines Elektrons in der Raumladung entspricht.

In dieser Arbeit wurde öfters unter Bedingungen gearbeitet, unter denen ein einziges Ion die Emission von 10^6 Elektronen verursacht, so daß man in der Lage ist, mit einem Instrument von der Empfindlichkeit von 10^{-9} Amp. etwa 10^4 Ionen pro Sekunde nachzuweisen.

Als Resultat der von Foote und Mohler und von Mohler, Foote und Chenault**** mit dieser Raumladungsmethode im Cäsiumdampf

---

* P. D. Foote u. F. L. Mohler, Phys. Rev. **26**, 195, 1925.
** G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.
*** K. H. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 408, 1923.
**** F. L. Mohler, P. D. Foote u. R. L. Chenault, Phys. Rev. **27**, 37, 1926.

ausgeführten Messungen ergab sich, daß die Photoionisation, bezogen auf gleiche einfallende Energie, ein starkes Maximum an der Seriengrenze bei 3183 Å zeigt, das nach kurzen Wellen hin ziemlich steil abfällt. Indessen findet man nicht nur diese Ionisation, die einer direkten Ionisation des Cäsiumatoms durch Lichtabsorption entspricht, sondern auch auf der langwelligen Seite der Seriengrenze werden Ionen gebildet. Und zwar zeigt sich, daß, wenn man die Ionisation in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht, gerade dann eine Ionisation eintritt, wenn das eingestrahlte Licht mit der Wellenlänge einer der Linien der Cäsiumhauptserie zusammenfällt. D. h. die auf der langwelligen Seite der Seriengrenze gebildeten Ionen entstehen jedenfalls aus angeregten Atomen und es bleibt nur die Frage nach der Herkunft der Restenergie, um das angeregte Atom zu ionisieren. Da man schon bei den tieferen Seriengliedern eine Ionisation findet, beträgt die Größenordnung des noch zu erklärenden Energiebetrages etwa 1 Volt.

Zunächst scheint eine Reihe von Energiequellen vorhanden zu sein, die die noch fehlende Restenergie liefern könnten. Foote und Mohler dachten zuerst daran, daß beim Stoß der angeregten Atome innerhalb ihrer Lebensdauer mit anderen Gasatomen ein hinreichender Betrag an kinetischer Energie übertragen werden könnte, um die angeregten Atome zu ionisieren. Indessen ist diese Erklärung wenig wahrscheinlich, da einmal Atome mit einer Energie der Größenordnung von 1 Volt bei einer Temperatur von etwa 200° C, wie sie den Versuchstemperaturen ungefähr entspricht, viel zu selten vorkommen. Und zweitens ist, falls ein solcher Stoß vorkommt, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Energie wirklich übertragen wird, wiederum sehr klein.

Deshalb dachte Franck (zitiert in Franck-Jordan, Anregung von Elektronensprüngen durch Stöße, S. 126) daran, daß diese zur Ionisation noch fehlende Energie durch den Stoß zwischen angeregten Atomen und Elektronen geliefert werden könnte. Denn außer ihrer thermischen Energie können diese Elektronen eine kinetische Energie besitzen von einem Betrag von etwa 1 Volt, die sie durch das zwischen Glühdraht und Metallzylinder liegende Feld erhalten. Da jedoch bei dem geringen Strom (Größenordnung 10^{-5} Amp.) die Dichte der Elektronen sehr klein ist, ist von vornherein auch diese Erklärungsmöglichkeit wenig wahrscheinlich.

Unwahrscheinlich ist ebenso die Entstehung der Ionen durch doppelte Absorption oder durch den Stoß zweier angeregter Atome.

Eine weitere Möglichkeit, die zur Erklärung dienen könnte, ist die, daß die vom Glühdraht emittierte ultrarote Strahlung die angeregten

Atome ionisieren könnte. Eine auf diese Weise hervorgerufene Ionisation ist wahrscheinlicher als die zweifache Absorption des monochromatischen Lichtes in obigem Falle, besonders da das Maximum der Strahlung des Glühdrahtes in der Gegend von 0,5 Volt liegt. Da indessen die Oberfläche dieses Glühdrahtes sehr klein ist, und sich derselbe nur auf einer Temperatur von 600 bis 700° C befindet, ist die Intensität der ausgesandten Strahlung auch in der Gegend der ultraroten Maximalemission sehr gering. Daher wird kaum anzunehmen sein, daß die Häufigkeit solcher Prozesse meßbare Werte erreicht.

Ferner kann man daran denken, daß angeregte Atome, die an die Metallteile der Apparatur gelangen, dort ionisiert werden in der Art des von Langmuir und Kingdon† beobachteten und theoretisch gedeuteten Effektes. Denn die Elektronenaffinität des als Anodenmaterial benutzten Nickels, ebenso wie die des Wolframdrahtes ist so groß, daß dem angeregten Atom das leichter gebundene Elektron entrissen werden könnte und das gebildete Ion kann dann in das Gebiet der Raumladung gelangen. Hier würde eine Ionisation nur der angeregten Atome stattfinden, die in äußerster Nähe (etwa $3 \cdot 10^{-4}$ cm) der Metallteile gebildet würden.

Alle die aufgeführten Möglichkeiten zur Erklärung der zur Ionisation noch fehlenden Energie besitzen somit keine große Wahrscheinlichkeit. Deshalb machte Franck†† auf die Möglichkeit aufmerksam, daß es sich bei den auf der langwelligen Serienseite entstehenden Ionen um Cäsiummolekülionen handeln könne, die durch den Stoß eines angeregten mit einem normalen Atom nach der Gleichung

$$Cs^* + Cs = Cs_2^+ + e$$

entstehen könnten. Da solche Stöße sehr häufig vorkommen, besitzt dieser Prozeß von vornherein eine recht große Wahrscheinlichkeit.

Trotzdem wird man bei diesem Stand der Dinge die Frage nach der Herkunft des zur Ionisation der angeregten Atome führenden Prozesses durchaus nicht als erledigt betrachten dürfen. Aus diesem Grunde stellte mir Herr Prof. Franck die Aufgabe, die verschiedenen gemachten Hypothesen zu prüfen und falls die letztgenannte sich bestätigen sollte, die Untersuchungsmethode zu einer Messung der Dissoziationsarbeiten von Cs_2 und Cs_2^+ auszubauen.

---

† I. Langmuir u. K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London **107**, 61, 1925.
†† Zitiert in B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 225.

Als diese Arbeit schon fast beendet war, erschien eine Arbeit von Mohler und Boeckner*, die, auf wesentlich den gleichen Experimenten fußend, ebenfalls die verschiedenen Hypothesen prüfte und dabei zu dem Resultat gelangte, daß in der Tat der von Franck vermutete Prozeß die Ursache dafür ist, daß man auch bei Absorption der einzelnen Serienglieder eine Ionisation findet. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Resultat bestätigt und darüber hinaus zeigte es sich, daß bei hohen Drucken Ionisation auch noch an niedrigeren Seriengliedern als bei Mohler hervorgerufen werden kann. Gerade dieser Teil der Untersuchungen ermöglichte, die Hypothese von Franck besonders stark zu stützen und quantitative Angaben über den Wert der Dissoziationsarbeiten des Cäsiummoleküls und des Cäsiummolekülions zu machen.

Die experimentelle Anordnung war die von Foote und Mohler beschriebene und von Mohler und seinen Mitarbeitern in einer größeren Zahl von Arbeiten benutzte. Das Gefäß (Fig. 1) bestand aus Duranglas, der Metallzylinder, der eine Länge von etwa 10 cm und einen Durchmesser

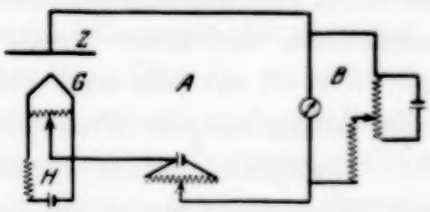


Fig. 2.

von 3 cm hatte, aus Nickelblech. Der Glühdraht besaß einen Durchmesser von 0,05 mm und war 1,5 cm lang.

Fig. 2 gibt das Schaltschema wieder. *H* bedeutet den Heizstromkreis, *A* den Meßkreis, *G* den Glühdraht und *Z* den Nickelzylinder. Der im Kreis *A* normalerweise fließende Strom wird durch den Kompensationskreis *B* so kompensiert, daß das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt. Strahlt man nun ein, so wird der Strom in *A* verstärkt und das Galvanometer schlägt aus.

Als Monochromator wurde ein Quarzdoppelmonochromator benutzt. Bei einzelnen Messungen wurde das durchgehende Licht noch besonders geprüft, um Gewißheit zu haben, daß kein Streulicht die Resultate verwischte. Als Lichtquelle wurde auf der kurzwelligen Seite der Seriengrenze, also beim Einstrahlen in das Absorptionskontinuum die Linie 3131 Å einer

* F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. of Stand. Journ. of Research **5**, 51, 1930.

Quecksilberlampe von Heraeus verwandt. Auf der langwelligen Seite der Seriengrenze dagegen wurde eine gasgefüllte Wolframpunktlampe von Pirani benutzt, die mit 7,5 Amp. brannte. Diese Lampe war mit einem Quarzfenster versehen. Die Empfindlichkeit der Anordnung gestattete es in den meisten Fällen, die Monochromatorspalte so eng zu wählen, daß eine Trennung der einzelnen Serienlinien bis zu etwa der Linie $1s - 9p$ leicht möglich war.

Bei einer Prüfung der verschiedenen Hypothesen kam es darauf an, festzustellen, wie die Ausbeute an Ionen bei Bestrahlung des Cäsiumdampfes mit Licht der verschiedenen Serienglieder von den äußeren Versuchsbedingungen (Temperatur, Gasdruck, räumliche Lage des anregenden Strahlenbündels, Intensität der Einstrahlung und der anliegenden Spannung) abhängt. Bei Variation der meisten dieser Faktoren ändern sich jedoch die Raumladungsbedingungen und damit die Empfindlichkeit der Raumladung gegen die Anwesenheit positiver Ionen. Um von diesen schwer quantitativ erfaßbaren Veränderungen frei zu werden, ist es nur nötig, die bewirkte Ionisation durch Einstrahlung von Licht in das Diskontinuum mit derjenigen zu vergleichen, die unter jeweils gleichen Bedingungen durch Bestrahlung mit Licht zu erzielen war, das dem kontinuierlichen Absorptionsspektrum des Cäsiumdampfes (Frequenz größer als die Serienkonvergenz) angehört. Absorption solcher Lichtquanten ergibt naturgemäß pro absorbierten Lichtquants immer ein Ion unabhängig von der Variation der oben erwähnten Versuchsbedingungen. Als geeignet gelegene Linie genügender Stärke erwies sich die von einer Heraeus-Quecksilberlampe ausgestrahlte Linie 3131 Å, die mit dem Monochromator isoliert wurde. Nach Einbrennen der Lampe war eine solche Konstanz zu erzielen, daß bei Einstellung gleicher Bedingungen im bestrahlten Gefäß die Ausschläge innerhalb weniger Prozente reproduzierbar waren. Noch besser war die Reproduzierbarkeit der Ausschläge bei Einstrahlung von den Lichtfrequenzen der Absorptionslinien unter Verwendung der Piranilampe und des Monochromators.

Im folgenden wird über die Prüfung der oben genannten Hypothesen berichtet, die durch Variation der entsprechenden Versuchsbedingungen vorgenommen wurde.

Am leichtesten ließ sich zeigen, daß die Zahl der gebildeten Ionen der eingestrahlten Lichtenergie direkt proportional ist. Für diese Messungen wurde vermittelst geeichter Siebblenden die einfallende Intensität um einen bekannten Betrag geschwächt und die entsprechende Abnahme der Galvano-

meterausschläge gemessen. Als Beispiel solcher Messungen möge Tabelle 1 dienen.

Tabelle 1.

Einfallendes Licht der Wellenlängen	Ausschlag ohne Intensitätsschwächung cm	Mit Schwächung auf 46,5 %	
		beob. cm	ber. cm
$1s - 4p$	5,5	2,7	2,6
$1s - 5p$	17,4	8,5	8,3
Hg-Linie 3131 Å	15,1	7,4	7,2

Nach solchen Messungen, wie sie auch von Mohler angegeben werden, ist es unmöglich, die Ionenbildung auf der langwelligen Serienseite durch Stoß zweier angeregter Atome zu erklären.

Um die Frage zu entscheiden, ob die angeregten Atome nicht durch den Zusammenstoß mit anderen Atomen hinreichender kinetischer Energie ionisiert würden, wurde folgender Versuch gemacht. Es wurde ein Gefäß mit einem längeren Ansatzrohr gebaut. Hierdurch war es möglich, das eigentliche Gefäß in einem Ofen gesondert zu heizen und in einem zweiten auf den ersten aufgeschraubten Ofen das Ansatzrohr auf tieferer Temperatur zu halten. Man konnte also unter Konstanthaltung der Dichte, und damit bei Berücksichtigung eines kleinen Temperaturfaktors, der Stoßzahl durch stärkeres Heizen des eigentlichen Gefäßes in diesem die mittlere kinetische Energie vergrößern. Besonders bei tieferen Seriengliedern, bei denen die noch zur Ionisation fehlende Energie groß ist, hätte sich bei höheren Temperaturen (bis 450° C) eine starke Zunahme der Ionisation zeigen müssen. Dies war jedoch keineswegs der Fall, sondern, verglichen mit der durch die Quecksilberlinie 3131 Å hervorgerufenen Ionisation, zeigte sich im Diskontinuum keine relative Zunahme der Galvanometerausschläge. Dagegen stieg bei höheren Temperaturen die Empfindlichkeit der ganzen Anordnung so, daß es gelang, durch blaues mit dem Monochromator monochromatisiertes Licht auch noch an der Cäsiumlinie $1s - 3p$ einen deutlichen Ionisationseffekt zu erhalten. Um sicher zu sein, daß die Ionisation nicht durch Streulicht hervorgerufen war, wurde die Reinheit des durchgehenden Lichtes noch besonders durch Aufnahme von Spektrogrammen geprüft. Bei Einstrahlung dieser Linie fehlt bis zur Ionisation noch ein Energiebetrag von 1,2 Volt, ein Betrag, der zu groß ist, um ihn noch durch gaskinetische Stöße erklären zu können.

Denn wenn man die Zahl n der Stöße ausrechnet, die mit einer Relativenergie größer als 1,2 Volt erfolgen, wie sie zur Ionisation der mit der

Linie $1s - 3p$ angeregten Atome erforderlich sind, so findet man für eine mittlere Relativenergie von 0,06 Volt, wie sie einer Temperatur von 200° C entspricht:

$$n = \left(\frac{Q}{kT} + 1\right) e^{-\frac{Q}{kT}} = 4 \cdot 10^{-8}.$$

Diese so errechnete Zahl n ist nun natürlich noch nicht gleich der Zahl der wirklich stattfindenden Ionisationsprozesse, sondern sie muß noch multipliziert werden mit einem unbekannten Ausbeutefaktor, der jedenfalls sehr viel kleiner als 1 ist. (Er mag etwa zwischen 10^{-3} und 10^{-5} liegen.) Nimmt man diesen noch hinzu, so sieht man, daß eine Ionisation auf diesem Wege jedenfalls keine meßbaren Werte erreichen kann.

Mohler und Boeckner finden bei entsprechenden noch exakter durchgeführten Messungen über die Temperaturabhängigkeit der langwelligen Photoionisation zwischen 162 und 260° C bei allen Linien von $1s - 4p$ bis zur Grenze ebenfalls keinen positiven Temperatureffekt.

Hiernach scheidet auch die Möglichkeit aus, die Ionisation der angeregten Cäsiumatome durch Stöße mit anderen Atomen auf Kosten der kinetischen Relativenergie zu erklären.

Weiterhin wurde die schon oben erwähnte Möglichkeit untersucht, ob die zu erklärende Ionisation auf der langwelligen Seite der Serienkonvergenz nicht durch den Stoß eines angeregten Atomes mit einem durch das elektrische Feld genügend beschleunigten Elektron hervorgerufen wird. Zu diesem Zwecke wurde die zwischen Glühdraht und Metallzylinder liegende Spannung verändert und dabei das Verhalten der Ionisation an den langwelligen Seriengliedern ($1s - 4p$ und $1s - 5p$) untersucht, wiederum im Vergleich mit der Quecksilberlinie 3131 Å. Es ergab sich, daß, wenn die angelegte Spannung auf das Zwanzigfache gesteigert wurde, das Verhältnis der Ausschläge zu beiden Seiten der Seriengrenze konstant blieb. Als Beispiel siehe Tabelle 2.

Tabelle 2.

Gemessene Spannung Volt	Ausschlag an den Linien		
	$1s - 4p$ cm	$1s - 5p$ cm	Hg-Linie 3131 Å cm
0,02	6,6	6,2	17,6
0,42	3,7	3	8,8

Mohler und Boeckner untersuchten außerdem die Abhängigkeit des Effektes von der Zahl der Elektronen, indem sie die Temperatur des

Glühdrahtes variierten. Auch hierbei finden sie keine Zunahme der Ionisation an den einzelnen Seriengliedern. Es erscheint somit unmöglich, diese Ionen durch Stöße zwischen Elektronen und angeregten Atomen zu erklären.

Weiter wurde geprüft, ob trotz der oben erwähnten Bedenken die ultrarote Strahlung des Glühdrahtes in Frage käme. Diese Prüfung wurde in der Weise ausgeführt, daß man in ein Gefäß, in welches man nicht nur von vorn, sondern durch ein zweites Fenster im Metallzylinder auch von der Seite einstrahlen konnte, ein breites Band von ultraroten Frequenzen einfallen ließ. Hierzu diente eine zweite Wolframpunktlampe, deren sichtbares und ultraviolettes Licht durch eine Quarzplatte, auf welche Selen aufgedampft war, absorbiert wurde. Das so in das Gefäß gelangende Licht hatte die Wellenlängen von 8000 bis 30000 Å, d. h. es lag etwa zwischen 1,5 und 0,5 Volt. Trotzdem die einfallende Intensität ein Vielfaches der vom Glühdraht emittierten betrug, war keine Zunahme der Ionisation an den langwelligen Seriengliedern zu finden bei dieser zusätzlichen ultraroten Strahlung. Es kommt also, wie zu erwarten war, die Ionisation der angeregten Cäsiumatome nicht durch eine zweite Absorption ultraroter Strahlen zustande.

Schließlich gehen wir noch ein auf die Möglichkeit, daß ein angeregtes Atom an den Metallteilen des Gefäßes ionisiert wird. Obgleich in der Einleitung auch hiergegen schon Bedenken erhoben wurden, soll diese Möglichkeit hier noch etwas näher diskutiert und die Versuche angegeben werden, die den Gegenbeweis gegen diese Erklärung des zu untersuchenden Prozesses erbringen. Untersuchungen von Langmuir und Kingdon (siehe Anm. *, S. 420) zeigten, daß Cäsium, das von einer Wolframfläche verdampft, diese Wolframfläche zum größten Teil als Ionen verläßt, und zwar beträgt das Verhältnis von Ionen zu normalen Atomen

$$\frac{n^+}{n} = e^{-\frac{F}{kT}(J-\psi^-)},$$

wobei F die Faradaysche Zahl bedeutet, J die Ionisierungsarbeit des Atoms und ψ^- die Elektronenaustrittsarbeit der heißen Metallfläche. Da in unserem Falle die Ionisierungsarbeit sehr klein ist (bei der blauen Cäsiumlinie beträgt sie 1,2 Volt), die Größe ψ^- andererseits zwischen dem ψ^- für Nickel, das als Anodenmaterial verwandt wurde, und dem ψ^- des darauf befindlichen Cäsiums, in den Grenzfällen also zwischen etwa 4,4 und 1,38 Volt liegen muß, so könnte es sein, daß die auf die Metallfläche des Zylinders auftreffenden angeregten Atome alle ionisiert würden, und ein Teil davon könnte die Metallwand wieder verlassen und in das Gebiet

der Raumladung gelangen. Der gleiche Prozeß könnte auch direkt am Glühdraht stattfinden. Es schien also angebracht, genauer zu untersuchen, an welcher Stelle des Gefäßes die zur Wirkung gelangenden Ionen entstehen. Sollte der Prozeß nach oben stehender Vermutung an den Metallflächen stattfinden, so müßte er verschwinden, wenn man das einstrahlende Licht ohne Berührung von Metallteilen einfallen ließe. Bei einer Lebensdauer von etwa 10^{-8} sec der angeregten Atome und einer Geschwindigkeit derselben von 300 m pro Sekunde könnten nur die in einer Entfernung von $3 \cdot 10^{-4}$ cm oder weniger von Metallwänden angeregten Atome ionisiert werden. Daher wurde einerseits in den Metallzylinder ein Schlitz gemacht, so daß man die Entfernung zwischen einfallendem Lichtstrahl und Glühdraht variieren konnte. Hierbei wurde festgestellt, daß bei Vergrößerung dieses Abstandes der Ionisationseffekt nur sehr langsam abnahm und erst in etwa 4 cm Entfernung vom Glühdraht unmeßbar wurde. D. h. die Ionen werden nicht am Glühdraht gebildet. Ferner wurde bei einem anderen Gefäß der Nickelzylinder vorn und hinten ganz offen gelassen, so daß es möglich war, einen parallelen Lichtstrahl ohne Berührung von Metallwänden durch den Zylinder hindurchzuschicken. Auch hierbei ergab sich eine deutliche Ionisation auf der langwelligen Seite der Seriengrenze. Daraus folgt, daß die Ionisation angeregter Atome durch Auftreffen auf Metalloberflächen nicht für den Effekt maßgebend ist, vielmehr muß die Ionisation durch Stöße irgendwelcher Art im Innenraum des Gefäßes erfolgen.

Als letzte zu diskutierende Möglichkeit zur Deutung der zu untersuchenden Frage bleibt der von Franck vermutete Prozeß, nach dem ein angeregtes Cäsiumatom mit einem normalen zusammenstößt, wobei ein Molekülion gebildet wird, d. h. es soll die Reaktion $Cs^* + Cs = Cs_2^+ + s$ stattfinden. Um dies zu beweisen, wurden in erster Linie Druckmessungen vorgenommen, denn da einerseits die Zahl der angeregten Atome mit dem Druck zunimmt, andererseits aber auch die Zahl der Atome überhaupt, muß die Ionisation auf der langwelligen Seite der Seriengrenze bedeutend stärker vom Druck abhängen, als die Ionisation beim Einstrahlen der Quecksilberlinie 3131 Å, da hier die Zahl der gebildeten Ionen nur direkt mit der Zahl der absorbierten Quanten zunimmt. Es ist von vornherein zu erwarten, daß dies verschiedene Verhalten zu beiden Seiten der Seriengrenze besonders auffällig sein muß, zu um so tieferen Seriengliedern man übergeht, da anzunehmen ist, daß bei tieferen Seriengliedern die Wirkungsquerschnitte kleiner sind und somit auch die Möglichkeit, daß auch bei den tieferen Drucken schon alle angeregten Atome innerhalb der Lebens-

dauer zusammenstoßen. Fig. 3 zeigt Messungen, die an der Linie $1\,s - 4\,p$ 3888 Å ausgeführt wurden, und gibt zum Vergleich die Kurve, die unter den gleichen Raumladungsbedingungen beim Einstrahlen der Quecksilberlinie erhalten wurde. Hierzu ist zweierlei zu bemerken: Erstens ist die Absorption der Linie 3888 Å schon so stark, daß bei diesen Drucken die Zahl der angeregten Atome schon nicht mehr proportional mit dem Druck zunimmt, während dies bei der viel schwächer absorbierten Quecksilberlinie noch der Fall ist, d. h. die Kurve der Linie 3888 Å würde noch steiler verlaufen, wenn die absorbierte Lichtmenge dem Druck proportional wäre. Der zweite Punkt betrifft die Kurvenform. Man muß von vornherein

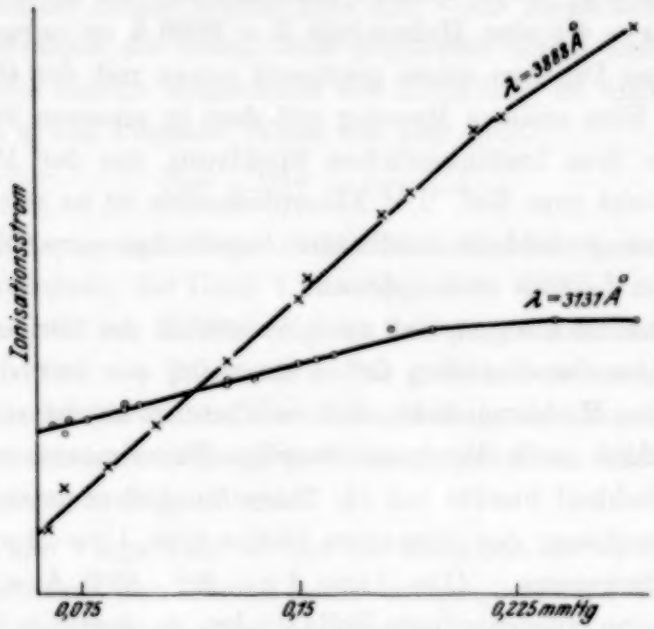


Fig. 3.

darauf verzichten, sie genau deuten zu wollen, da bei Variation des Druckes eine komplizierte Abhängigkeit des Gesamteffektes zu erwarten ist. So ändert sich z. B. mit steigendem Druck wegen der Wärmeableitung die Temperatur des Glühdrahtes und damit die Elektronenemission. Will man den Elektronenstrom konstant halten, so muß der Draht stärker geheizt werden. Damit steigt das Potentialgefälle am Glühdraht, was wiederum die Raumladungsbedingungen verändert. Naturgemäß ist der Effekt am stärksten beeinflußbar durch Veränderung der Raumladungsbedingungen unter den Umständen, unter denen die Empfindlichkeit zum Nachweis positiver Ionen am größten ist. Trotzdem ist es berechtigt, die größere Steilheit der mit dem Serienglied $1\,s - 4\,p$ aufgenommenen Kurve gegenüber derjenigen, die mit dem Licht der Quecksilberlinie 3131 Å

unter gleichen Bedingungen erhalten wurde, als starke Stütze der Franckschen Hypothese zu betrachten. Berücksichtigt man den obigen Nachweis, daß der Effekt nicht durch Verwendung der kinetischen Energie der Stoßpartner entsteht, so ist sichergestellt, daß allein die Zahl der Zusammenstöße der angeregten Atome mit anderen Atomen eine Verstärkung des Effekts gibt, wie es die genannte Hypothese erwarten läßt. Mohler und Boeckner ziehen aus ihren ausführlichen Druckmessungen dieselbe Folgerung. Ihre Resultate gehen in einem wichtigen Punkt über die in dieser Arbeit ermittelten hinaus. Sie bestimmen nämlich quantitativ sowohl die Absorption der Quecksilberlinie 3131 Å, wie auch die Absorption der Cäsiumlinie $1\,s - 4\,p$. Hierbei benutzen sie den Kunstgriff, zur Anregung von $1\,s - 4\,p$ eine Heliumlinie $\lambda = 3888$ Å zu verwenden, die bei den verwandten Drucken schon genügend genau mit der Cäsiumlinie zusammenfällt. Eine analoge Messung mit dem in unserem Falle benutzten Ausschnitt aus dem kontinuierlichen Spektrum, das der Monochromator liefert, führt nicht zum Ziel. Die Absorptionslinie ist zu schmal, um einen mit genügender Sicherheit meßbaren Anteil des vom Monochromator durchgelassenen Lichtes aufzunehmen.

Somit kann man sagen, daß nach Ausschluß der übrigen Hypothesen nur die Annahme der Reaktion $Cs^* + Cs = Cs_2^+ + e$ mit den Resultaten der Versuche im Einklang steht, daß es aber erwünscht sein mußte, die letztere Hypothese noch durch andersartige Experimente zu prüfen.

Eine Möglichkeit hierfür bot die Tatsache, daß es gelang, auch durch intensive Einstrahlung der ultraroten Cäsiumlinie $1\,s - 2\,p_1$ 8521 Å eine Ionisation nachzuweisen. (Die Linie $1\,s - 2\,p_2$ 8943 Å wird bei dieser Ionisation nur eine untergeordnete Rolle spielen, da einerseits ihr Anregungsenergiebetrag geringer ist und sie andererseits auch nur eine geringere Intensität besitzt.) Um eine möglichst große Intensität des einfallenden Lichtes zu erreichen, wurde zu diesem Versuch ein Rotfilter verwandt, und zwar eine Quarzplatte, auf die Selen aufgedampft war. Das Filter wurde noch gesondert untersucht und einwandfrei gefunden. Spektrogramme ergaben nur im äußersten Rot eine Durchlässigkeit, während das ganze sichtbare und ultraviolette Licht quantitativ absorbiert wurde. Da das zweite Glied der Absorptionsserie schon im Blauen liegt, so werden im durchgelassenen Spektralgebiet nur die Linien $1\,s - 2\,p_1$ und $1\,s - 2\,p_2$ absorbiert. Bei großer Empfindlichkeit der Anordnung betrugen die so meßbaren Ausschläge am Galvanometer mehrere Zentimeter bei einer Genauigkeit der Ablesung auf Millimeter. Während, wie schon erwähnt, auf der kurzwelligen Seite der Seriengrenze und bei allen anderen Serien-

gliedern die Ionisation sehr genau proportional der eingestrahlten Lichtmenge ist, zeigte die rote Linie im Gegensatz hierzu eine quadratische Abhängigkeit von der Intensität, d. h. die Ionisation erfolgt in diesem Falle durch Zusammenstoß zweier angeregter Atome. Da sich die Linie in der Nähe des Strahlungsmaximums der Wolframlampe befindet und der Absorptionskoeffizient dieser Linie außerordentlich hoch ist, ist die Zahl der angeregten Atome groß genug, um Zusammenstöße zwischen ihnen mit einer genügenden Wahrscheinlichkeit stattfinden zu lassen. Da die Anregungsenergie der roten Linie $1s - 2p_1$ 1,45 Volt beträgt, stehen beim Stoß zweier angeregter Atome 2,9 Volt zur Verfügung. Die Ionisationsarbeit des Atoms beträgt aber 3,87 Volt. Es ist daher unmöglich, die durch Einstrahlen der roten Linie gebildeten Ionen durch Atomionen zu erklären. Die einzige Möglichkeit der Erklärung ist vielmehr die, daß die Ionenbildung auf folgende Weise vor sich geht:

$$Cs^* + Cs^* = Cs_2^+ + e.$$

In Form von Anregungsenergie steht bei dem eben genannten Prozeß die doppelte Anregung der Linie $1s - 2p_1$, d. h. 2,9 Volt zur Verfügung. Die Restenergie, die zur Entstehung des molekularen Ions benötigt wird, muß praktisch durch die Reaktionswärme gedeckt werden können. Denn wenn nur zwei angeregte Atome, die mit einer abnormen Energie zusammentreffen, fähig wären, ein ionisiertes Cäsiummolekül zu bilden, so könnte die Ausbeute niemals so groß sein.

Es taucht die Frage auf, ob für die Reaktion $Cs^* + Cs^* = Cs_2^+ + e$ die Anregungsenergie der blauen Linie entsprechend 2,7 Volt zusammen mit der Reaktionswärme genügt, um das molekulare Ion zu liefern, oder ob bei ihr im Gegensatz zu den höheren Absorptionslinien ein Betrag an kinetischer Energie der zusammenstoßenden Partikel hinzugenommen werden muß, um die Reaktion zu ermöglichen. In diesem Falle sollte für die Ionisation durch die blaue Linie im Gegensatz der durch die höheren Linien erzielten eine Temperaturabhängigkeit bestehen.

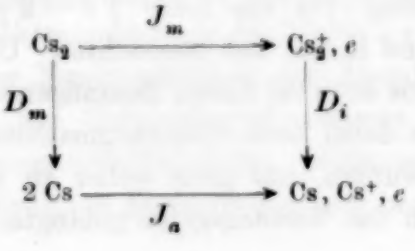
Wenn sie besteht, so ermöglicht ihre Messung eine genauere Festlegung der bei der Reaktion auftretenden Wärmetönung. Aus diesem Grunde wurde nochmal sorgfältig für die Linie $1s - 3p$ eine Temperaturabhängigkeit gesucht und in der Tat beobachtet. Um gut meßbare Ausschläge zu erhalten, wurde auch bei diesen Messungen mit Filtern gearbeitet. Zur Verwendung kamen dabei Zeiss-Monochromatfilter C, von denen zwei zusammen verwendet wurden, um ganz sicher zu sein, daß kein kurzwelligeres Licht mehr in das Versuchsgefäß gelangte. Besondere spektro-

graphische Aufnahmen dieses Filter zeigten, daß nur ein schmales Band in der Umgebung der gewünschten Linie durchgelassen wurde. Um eine möglichst große Empfindlichkeit zu erzielen, mußte bei diesen Messungen mit verhältnismäßig hohen Drucken (0,2 bis 0,4 mm) gearbeitet werden. Bei hohen Temperaturen von etwa 450°, wie sie nötig waren, um den Effekt genau genug messen zu können, wurde das verwendete Duranglas schon stark von dem Cäsium angegriffen. Daher konnte je ein Gefäß jeweils nur zu zwei Messungen benutzt werden. Bei gleichen Dichten wurde jeweils eine Messung bei einer Temperatur von etwa 450° und einer solchen von etwa 300° gemacht. Der Vergleich mit der kurzwelligen Serienseite ergab dabei ein doppelt so starkes Ansteigen der Ionisation bei der Cäsiumlinie im Vergleich zur Einstrahlung der Quecksilberlinie.

Tabelle 3.

	Temperatur		λ	Ausschlag	Verhältnis der Ausschläge
	des Gefäßes	des Ansatzrohrs		mm	
I	436	230	4555	79	16
	270	228	4555	5	
	436	230	3131	57	7
	270	228	3131	8	
II	430	231	4555	65	6,5
	295	229	4555	10	
	430	231	3131	270	3,2
	295	229	3131	83	
III	438	232	4555	85	7
	295	230	4555	12	
	438	232	3131	295	3,3
	295	230	3131	90	

Die Tabelle 3 gibt die Resultate dreier Paare von Messungen. Die Zahlen der letzten Kolonne haben bei jedem Paar etwa das Verhältnis 1 : 2. Hieraus errechnet sich ein durch kinetische Energie gelieferter zusätzlicher Energiebetrag zwischen 0,1 und 0,15 Volt. Wie oben erwähnt, ist es nun möglich, unter Benutzung dieser Zahl die Energiebilanz mit guter Annäherung zu berechnen.



Wie man aus diesem Kreisprozeß leicht sieht, besteht folgende Gleichung:

$$D_m + J_a = J_m + D_i. \tag{1}$$

Es bedeuten: D_m die Dissoziationsarbeit des Cäsiummoleküls, J_a die Ionisierungsarbeit des Cäsiumatoms, J_m die Ionisierungsarbeit des Moleküls, D_i die Dissoziationsarbeit des molekularen Ions. In dieser Gleichung ist nur J_a genau bekannt, während D_m sich nur aus der Reihe der Dissoziationsarbeiten der Alkalimetalle $Li_2 = 1{,}7$ Volt, $Na_2 = 0{,}85 \pm 0{,}02$, $K_2 = 0{,}58 \pm 0{,}13$ zu $Cs_2 \approx 0{,}3$ bis $0{,}4$ Volt abschätzen läßt. Wir brauchen somit zur Bestimmung der drei Unbekannten noch zwei weitere Gleichungen. Die zweite Gleichung lautet:

$$Cs^{*\,(\text{mit } \lambda = 4555\,\text{Å})} + Cs + 0{,}125\,\text{Volt} = Cs_2^+ + e.$$

Setzt man für die Anregungsenergie den auf Volt umgerechneten Betrag von $h\nu$ der Wellenlänge 4555 Å ein, so erhält man

$$Cs + Cs + 2{,}825\,\text{Volt} = Cs_2^+ + e. \tag{2}$$

Ferner gilt

$$Cs + Cs = Cs_2 + D_m$$

und

$$Cs_2 + J_m = Cs_2^+ + e.$$

Durch Einsetzen in Gleichung (2) ergibt sich dann

$$D_m - J_m + 2{,}825 = 0. \tag{3}$$

Wenn man in Gleichung (3) den oben grob abgeschätzten Wert von $D_m = 0{,}3$ bis $0{,}4$ Volt einsetzt, so ergibt sich, daß J_m zwischen 3,1 und 3,2 Volt liegen muß. Zur Bestimmung von J_m kann man jedoch auch eine Beobachtung von Mohler und seinen Mitarbeitern benutzen, die gefunden haben, daß ein Molekülabsorptionsspektrum zwischen den höheren Atomlinien bis zur Wellenlänge von etwa $\lambda = 3880$ Å vorhanden ist, bei dem die Absorptionsakte zur Ionisation des Molekülions führen. Setzen wir das $h\nu$ der langwelligsten Linie, mit der diese Art der Ionisation zu erzielen ist, ein, so ergibt sich

$$J_m = 3{,}17\,\text{Volt},$$

was genügend gut mit dem oben abgeschätzten Wert übereinstimmt. Unter Benutzung der Gleichungen (1) und (3) ergibt sich dann

$$D_m = 0{,}35\,\text{Volt},$$

$$D_i = 1{,}05\,\text{Volt}.$$

Die erhaltenen Zahlen für die Dissoziationsarbeiten sind mit der gleichen Unsicherheit behaftet, mit der oben die Ionisierungsarbeit des Cäsiummoleküls festgelegt worden ist. Eine genauere Festlegung des Wertes der Dissoziationsarbeit des Cäsiummoleküls sollte in Analogie zur Festlegung der Dissoziationsarbeiten der anderen Alkalimoleküle nach den optischen Methoden möglich sein. Sobald das geschehen ist, wird man durch Einsetzen dieses Wertes in die obigen Gleichungen genauere Werte auch für die Dissoziationsarbeit des Cäsiummolekülions und der Ionisierungsarbeit des Moleküls berechnen können. Zurzeit wird man die Angaben wohl nicht für genauer als $\pm$ 0,2 Volt ansehen dürfen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Franck, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre ständige Förderung. Ebenso bin ich den Assistenten des Instituts für manchen Rat zu großem Dank verpflichtet.

(Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über Intensitätsmessungen in einigen Cd I-Hyperfeinstrukturen im Hinblick auf Kernmoment und Isotopenverhältnis.

Von **H. Schüler** in Potsdam und **J. E. Keyston**, Nottingham, England, zurzeit in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1930.)

Bei dem Cd I-Triplett $^3P_{0,1,2} - {}^2S_1$ ($\lambda = 4678, 4800, 5086$) haben H. Brück* und einer der Verfasser aus dem Hyperfeinstrukturbild auf Cd-Isotopen mit den Kernmomenten 0 und $^1/_2$ geschlossen. Das Experiment ist mit dem theoretischen Niveauschema in guter Übereinstimmung, dagegen bestanden bisher in den Intensitätsangaben der verschiedenen Verfasser Widersprüche mit der Theorie. Hyperfeinstrukturbilder, die mit einer von einem der Verfasser beschriebenen Entladungsröhre** aufgenommen sind, haben nun Intensitätsverhältnisse ergeben, die mit der Theorie gut übereinstimmen. Von anderen Verfassern angegebene damit in Widerspruch stehende Intensitäten lassen eine Beeinflussung bestimmter Hyperfeinstrukturterme durch die Entladungsbedingungen erkennen, und zwar gehen mit den Intensitätsanomalien Termverschiebungen parallel. — Der Prozentsatz der mit dem Kernmoment $i = {}^1/_2$ aufspaltenden Isotopen, bezogen auf die Summe aller Isotopen, beträgt 23%.

Die Tatsache, daß die Cd I-Hyperfeinstrukturen sich gut durch ein Schema darstellen lassen, das die Kernmomente $i = 0$ und $i = {}^1/_2$ zugrunde legt***, hat die Verfasser veranlaßt, nachzuprüfen, wie weit die experimentell beobachteten Intensitäten mit der Theorie übereinstimmen****. Es hat sich dabei gezeigt, daß die von den verschiedenen Beobachtern mitgeteilten Resultate, die zum Teil in Widerspruch miteinander zu stehen scheinen, eine einheitliche plausible Erklärung finden.

Für exakte Intensitätsbestimmungen, die noch nicht vorliegen, es handelte sich bisher immer nur um Angaben von geschätzten Intensitäten, ist das Cd I-Triplett $^3P_{0,1,2} - {}^3S_1$ ($\lambda = 4678, 4800, 5086$) in vieler Beziehung sehr günstig; trotzdem lassen sich nicht alle Intensitätsverhältnisse genau bestimmen, weil bei den an und für sich schwierigen Intensitäts-

* H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929.

** H. Schüler, ebenda **59**, 149, 1930.

*** H. Schüler u. H. Brück, l. c.

**** Die Intensitäten sind mit Hilfe eines Hartmannschen Mikrophotometers ausgewertet unter systematischer Berücksichtigung des Plattenuntergrundes innerhalb der Linien.

messungen in gewissen Fällen die Komponenten nicht genügend getrennt werden können.

In Fig. 1 sind die Strukturbilder und Termschemata nach den Befunden der Verfasser dargestellt. Die Termaufspaltungen sind durch $\Delta\nu$

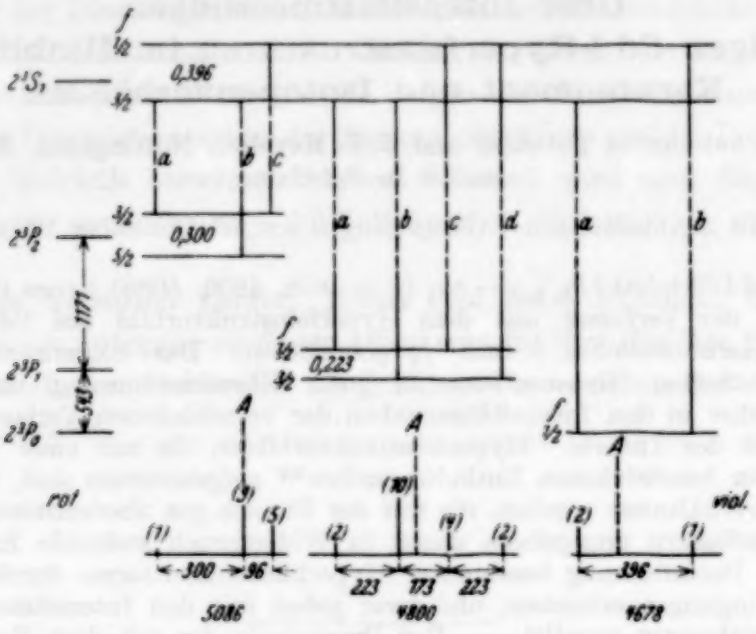


Fig. 1.

in cm^{-1} und die theoretischen Intensitäten, wie sie nach Pauli* für gewöhnliche Multipletts gelten, durch eingeklammerte Zahlen wiedergegeben.

4678 ($^3P_0 - {}^3S_1$). Für das Intensitätsverhältnis (I_a/I_b) ergibt sich aus folgenden Einzelwerten

2,12
2,10
2,05
1,94
2,04
2,24

der Mittelwert 2,08 : 1

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 2 : 1.

Tabelle 1.

	$\Delta\nu$			$\Delta\nu$	Intensitäten		
	a	—	b	$b - a\ (^3S_1)$	a	—	b
Verff.	— 0,137	—	+ 0,258	0,395	2	—	1
Schrammen . .	— 0,137	—	+ 0,260	0,397	3	—	1

* W. Pauli, Handbuch der Physik, Bd. XXIII, S. 243.

Tabelle 1 zeigt, daß die von A. Schrammen* geschätzten Intensitäten 3 : 1 qualitativ mit unseren Messungen übereinstimmen. Der Abstand der Komponenten $b - a$, der identisch ist mit der Aufspaltung des $^3S_1$-Termes, beträgt $\Delta\nu = 0{,}397$ (Schrammen) und $\Delta\nu = 0{,}395$ (Verfasser). Auch andere Autoren, wie McNair, Takamine, Wali-Mohammad**, finden den gleichen Wert, so daß dieses $\Delta\nu$ als gesichert anzusehen ist. Diese Feststellung ist wichtig im Hinblick auf die beiden anderen Triplettlinien.

5086 ($^3P_2 - {}^3S_1$).

$\frac{\text{Intensität } c}{\text{Intensität } a}$ (siehe Fig. 1) =	4,85
	5,10
	5,12
	4,86
Mittel	4,98 : 1.

Da der theoretische Wert 5 : 1 ist, so ist die Übereinstimmung überraschend gut. Komponente b, die in diesem Maßstab die Intensität 9 haben soll, ist durch die Linie A — die von den nicht aufgespaltenen Isotopen herrührt — verdeckt. Doch wird sich weiter unten zeigen, daß auch ihr Wert dem theoretischen entsprechen muß.

Tabelle 2.

	$\Delta\nu$			$\Delta\nu$	Intensitäten		
	a	b	c	$c - a\ (^3S_1)$	a		c
Verff.	— 0,300	—	+ 0,096	0,396	1	—	5
Schrammen . .	— 0,290	—	+ 0,104	0,394	2	—	1

Tabelle 2*** zeigt, daß der von den Verfassern gemessene Wert $I_c : I_a = 5 : 1$ von Schrammen zu 1 : 2 geschätzt wird. Wenn auch die Schätzungen von Linienintensitäten sehr ungenau sein können, so ist doch die Umkehr eines Intensitätsverhältnisses als Schätzungsfehler sehr unwahrscheinlich, vielmehr scheint diese Intensitätsänderung reell zu sein, zumal damit eine Verschiebung der Komponenten a und c gegen A ver-

* A. Schrammen, Ann. d. Phys. **83**, 1188, 1927.

** Siehe Gehrcke, Handbuch der Physikalischen Optik, Bd. 2, Artikel Hansen.

*** In einer theoretischen Arbeit von White (Phys. Rev. **34**, 1404, 1929) wird der Abstand der Komponenten $b - a$ zu $\Delta\nu = 0{,}254\ \text{cm}^{-1}$ angegeben. Da alle experimentellen Arbeiten höhere Werte mitteilen, so liegt offensichtlich ein Schreibfehler vor.

bunden ist, denn Komponente c ist, bezogen auf unsere Messungen bei Schrammen, um $\Delta\nu = 0{,}008$ nach Violett verschoben, ebenso wie die Komponente a, die etwa die gleiche Verschiebung nach Violett, nämlich $\Delta\nu = 0{,}010$ besitzt, so daß der Abstand $c-a$, der hier der $^3S_1$-Aufspaltung entsprechen muß, mit $\Delta\nu = 0{,}394$ den gleichen Wert besitzt, wie die Verfasser ihn finden, $\Delta\nu = 0{,}396$; d. h. bei Schrammen ist außer einer Intensitätsanomalie eine Verschiebung der Niveaus $^3P_{f=3/2}$ und $^3P_{f=5/2}$ des aufgespaltenen $^3P_2$-Termes zu beobachten in dem Sinne, daß die $^3P_2$-Aufspaltung kleiner wird, wenn die experimentellen Intensitäten von den theoretischen abweichen. Daß diese Erscheinung kein Zufall ist, zeigen die Befunde an der Linie $\lambda = 4800$ (siehe weiter unten), wo die gleiche Erscheinung noch deutlicher hervortritt. Die Verfasser glauben diese Beobachtung dadurch deuten zu können, daß die von ihnen benutzte Lichtquelle* ein fast störungsfreies Leuchten der Atome realisiert, während in der Vakuumdampflampe, wie sie von Schrammen und anderen Verfassern gebraucht ist, sich bereits Störungen an den Atomen bemerkbar machen, die durch hohen Dampfdruck oder große Stromdichte hervorgerufen sein können.

4800 ($^3P_1 - {}^3S_1$). Da in diesem Strukturbild (siehe Fig. 1) die Komponenten A und b nur einen Abstand $\Delta\nu = 0{,}060$ haben, so ist eine genaue Intensitätsbestimmung außerordentlich erschwert. Außer Schrammen und den Verfassern hat überhaupt noch keiner der zahlreichen Beobachter die Komponente b bemerkt. Es seien deshalb die gemessenen Werte hier nicht angeführt, sondern nur die Aussagen gemacht, die als gesichert gelten können.

Die Komponenten a und d haben die gleiche Intensität (2) und Komponente c hat sehr nahe die doppelte Intensität (4).

Komponente b ist stärker als c (4) und kann durchaus die von der Theorie verlangte Intensität (10) besitzen. Es zeigt sich bei dieser Triplettlinie, soweit feststellbar, eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Tabelle 3.

	$\Delta\nu$					$\Delta\nu(^3S_1)$	$\Delta\nu(^3S_1)$	Intensitäten				
	a	b	–	c	d	$c-a$	$d-b$	a	b	–	c	d
Verff. . . .	– 0,283	– 0,062	–	+ 0,114	+ 0,336	0,397	0,398	2	—	—	4	2
Schrammen	– 0,266	– 0,060	–	+ 0,127	+ 0,337	0,393	0,397	3	—	—	2	1

* Schüler, l. c.

In Tabelle 3 sind die Resultate von Schrammen und den Verfassern zusammengestellt. Wie die Theorie es verlangt, tritt die $^3S_1$-Aufspaltung zweimal auf: 1. $c - a$, 2. $d - b$; alle Werte sind mit den Beobachtungen an den beiden anderen Cd-Linien in Übereinstimmung. Weiter ist der Abstand der Komponenten d und b von der Hauptlinie A bei beiden Beobachtern der gleiche, $\Delta\nu = 0{,}336$; $\Delta\nu = 0{,}337$ und $\Delta\nu = -0{,}062$; $\Delta\nu = -0{,}060$; dagegen sind bezogen auf unsere Messungen die Komponenten c und a bei Schrammen um $\Delta\nu = 0{,}013$ und $\Delta\nu = 0{,}017$ nach Violett verschoben, eine Verschiebung, die im Hinblick auf die Genauigkeit der Messungen sicher reell ist. Gleichzeitig zeigt auch das Intensitätsverhältnis dieser Komponenten I_c/I_a bei Schrammen eine Abweichung von unserem mit der Theorie übereinstimmenden Intensitätsverhältnis: Verfasser $I_c : I_a = 2 : 1$, Schrammen 2 : 3. Ein ähnliches Intensitätsverhältnis wie Schrammen geben auch andere Beobachter, die den Cd-Vakuumbogen benutzt haben, an*.

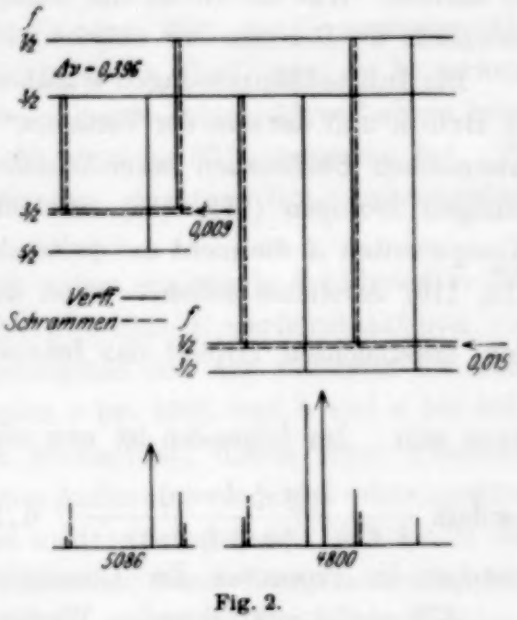


Fig. 2.

Es scheint also so zu sein, daß der $^3S_1$-Term im wesentlichen unbeeinflußt bleibt, während der $^3P_1$-Term, genauer $^3P_{f=1/2}$, durch irgendwelche Störungen verschoben wird, und zwar in dem Sinne, daß er sich dem $^3P_{f=3/2}$-Term infolge der Störungen nähert (siehe Fig. 2).

Zu beachten ist, daß es sich sowohl bei 4800 wie bei 5086 nicht um den $^3S_1$-Term, sondern um den ^3P-Term, also um den tiefer liegenden Term handelt.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erlaubt nun die sichere Feststellung, daß im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Elementen, Lithium eingeschlossen, die Hyperfeinstrukturterme vom Cd

* Die Tatsache, daß beim Cd Intensitätsänderungen verbunden mit systematischen Verschiebungen der Hyperfeinstrukturlinien festgestellt worden sind, eröffnet auch eine Möglichkeit, die Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie beim Li^+ (siehe H. Schüler, ZS. f. Phys. **66**. 431, 1930) zu verstehen.

„verkehrt" liegen, es entspricht nämlich bei den $^3S_1$- und $^3P_{2,1}$-Termen dem größten f-Wert das tiefste Niveau.

Während man also im allgemeinen zur Erklärung der Aufspaltung der Hyperfeinstrukturtermen den Protonen spin in Betracht ziehen kann*, ist man beim Cd gezwungen, entweder eine negative Ladung dafür verantwortlich zu machen oder nach anderen Ursachen für diese Erscheinung zu suchen. Was die Größe der Aufspaltungen betrifft, so halten sie sich jedenfalls im Rahmen der üblichen Hyperfeinstrukturaufspaltungen.

Die Intensitätsmessungen erlauben nun noch eine andere Feststellung; H. Brück und der eine der Verfasser** haben (siehe Fig. 1) die mit kleinen lateinischen Buchstaben bezeichneten Komponenten als zu den ungeradzahligen Isotopen (111, 113) des Cd gehörig betrachtet, während die Komponenten A die nicht aufspaltenden geradzahligen Isotopen (110, 112, 114, 116) darstellen sollen. Wenn diese Auffassung richtig ist, muß bei dem untersuchten Triplett das Intensitätsverhältnis $\frac{I(a+b+\cdots)}{I(A)}$ konstant sein. Im folgenden ist nun nicht das Verhältnis $\frac{I(a+b+\cdots)}{I(A)}$, sondern $\frac{I(a+b\cdots)}{IA+I(a+b+c\cdots)}$, d. h. die Intensität der aufspaltenden Isotopen in Prozenten der Gesamtintensität aller Isotopen angegeben.

4678 ergibt aus folgenden Werten

23,2%
22,4%
22,6%
23,3%
24,2%

den Mittelwert 23,1%.

Bei 5086, wo die Komponenten A und b (siehe Fig. 1) zusammenfallen, läßt sich die Prozentzahl nur berechnen, wenn man für b die theoretische Intensität annimmt, was wohl gestattet ist, weil die Komponenten a und c nach der Messung den mit der Theorie übereinstimmenden Wert haben. Das Resultat ist folgendes:

22,2%
22,9%
23,4%
21,2%

Mittelwert 22,4%.

* S. Goudsmit, Phys. Rev. **35**, 436, 1930.
** H. Schüler u. H. Brück, l. c.

In Anbetracht dessen, daß zwischen den Komponenten ($b - A$) und c ein großer Intensitätsunterschied, ungefähr 12 : 1 besteht, sind die beiden Mittelwerte in guter Übereinstimmung. Auch die Linie 4800, bei der Intensitätsmessungen von der gleichen Genauigkeit wie bei den anderen beiden Triplettlinien nicht möglich sind (siehe weiter oben), liefert einen Wert sehr nahe an 23%.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß nach den Experimenten die aufspaltende Isotopengruppe beim Cd etwa 23% der Gesamtintensität aller Isotopen beträgt. Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß der eine der Verfasser* das entsprechende Intensitätsverhältnis beim Hg in Übereinstimmung mit Aston** zu etwa 30% gemessen hat. Es liegen leider noch keine entsprechenden direkten Isotopenintensitätsmessungen beim Cd vor.

Während diese Versuche im Gange waren, erschien in der Phys. Rev. **36**, 847, 1930 eine Arbeit von C. L. Albright über Hyperfeinstrukturen von einigen Cd-Linien. In seinen Experimenten hat der Verfasser die nahe der Hauptlinie liegenden Komponenten c bei 5086 und b und c bei 4800 (siehe Fig. 1 unserer Arbeit) nicht beobachtet; dieses rührt zweifellos entweder von einem nicht ausreichenden Auflösungsvermögen seiner spektroskopischen Apparatur oder von einer nicht störungsfreien Lichtquelle her, denn nach unseren Versuchen ist die Existenz dieser Komponenten absolut gesichert. Da Albright nicht alle Komponenten beobachtet hat, so kann er auch die obenerwähnte Hypothese von Schüler und Brück nicht einwandfrei prüfen. Andererseits enthält seine Arbeit einige Irrtümer, z. B. stützt er sich bei der Diskussion der Linie 6438 auf falsche Angaben von Wood, die bereits von A. Schrammen*** richtiggestellt sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung einer Zeissschen Prismenapparatur gedankt. Einer der Verfasser (Keyston) möchte seinen Dank aussprechen für ein London University Travelling Studentship, welches seine Mitarbeit ermöglicht hat.

---

* H. Schüler, Die Naturwissensch. **43**, 895, 1930.
** F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 511, 1927.
*** A. Schrammen, Ann. d. Phys. **87**, 651, 1928.

Die Leuchtausbeute in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen und die relativen Intensitäten von Cadmium- und Zinklinien bei Anregung durch Elektronenstoß*.

Von **Kurt Larché** in Halle.

Mit 31 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1930.)

Es wurden die Anregungsfunktionen von 42 Cadmiumlinien und 32 Zinklinien in einem Spannungsintervall von 3,8 bis 500 Volt gemessen. Die Ergebnisse stimmen mit denjenigen von W. Schaffernicht an den Linien des Quecksilbers überein. Alle Linien besitzen ein Maximum der Ausbeute, die Linien von den $^1S_0$-Termen besitzen wie die entsprechenden Linien des Quecksilbers *zwei* Maxima der Ausbeute. Im Gegensatz zum Quecksilber haben beim Cadmium und Zink die Linien von den $^3D_2$-Termen nur *ein* Maximum. Das unterschiedliche Verhalten dieser Serien wird durch eine Ausnahmestellung des Quecksilbers in der Reihe Zn—Cd—Hg erklärt. Ferner wurden die relativen Intensitätsverhältnisse der Linien des Cadmium und Zink, deren Anregungsfunktionen gleichzeitig gemessen sind, zwischen den Wellenlängen 6500 und 2300 für verschiedene Spannungen bestimmt. Es konnten an sieben Tripletts und zwei Funkendubletts die Ornstein-Burgerschen Intensitätsregeln bestätigt werden. Ein Zusammenhang zwischen *Lebensdauer* einer Linie und der *Breite* ihres Anregungsfunktionsmaximums wurde entdeckt und eine Deutung versucht. Die doppelten Maxima der Anregungsfunktionen der Linien von den $^1S_0$-Termen werden zwei verschiedenen Lebensdauern dieser Terme zugeschrieben.

Einführung. Die elektrischen und optischen Erscheinungen bei Gasentladungen führten zu einem genaueren Studium der Wechselwirkungen zwischen Gasatomen und langsamen Elektronen. Die Vorgänge in einer Gasentladung zeigten sich nicht allein von der Temperatur und dem Druck des Gases, von der Stromdichte, sondern auch von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängig. Man fand dabei, daß einerseits der Wirkungsquerschnitt der Atome gegenüber Elektronen und andererseits die Intensität einer Spektrallinie bei Anregung durch Elektronenstoß sich stark mit der Geschwindigkeit der Elektronen änderten. Die Abhängigkeit der Intensität einer Spektrallinie von der Geschwindigkeit der Elektronen hatte zuerst R. Seeliger** festgestellt, der auch den Begriff der Anregungsfunktion für diese Abhängigkeit einführte. Die ersten Versuche wurden an dem Leuchten des negativen Glimmsaumes einer Geisslerentladung, spätere an dem Gasleuchten, angeregt durch abgebremste Elektronen, gemacht. An-

* Hallesche Dissertation.

** R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919.

läßlich einer Diskussion verschiedener Arbeiten weist Seeliger* hin auf die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen der Wahrscheinlichkeit der Anregung eines bestimmten Terms, die nach der bekannten Methode von Franck und Hertz elektrisch gemessen werden kann, und der Wahrscheinlichkeit der Emission einer bestimmten Spektrallinie. Die letztere ist gleich der Summe aus der ersteren und der Wahrscheinlichkeit der Auffüllung des oberen Kombinationsterms der Linie von höheren Termen her. Sie ist unter dem Namen „optische Anregungsfunktion" in die Literatur eingegangen.

Zur Messung dieser optischen Anregungsfunktionen werden Elektronen bestimmter Geschwindigkeit in einen feldfreien, mit Gas gefüllten Raum hineingeschossen und die von diesem Raum ausgehende Strahlung der einzelnen Spektrallinien geeignet gemessen. Die Intensität, für jeden Voltwert auf gleiche Gesamtzahl der Zusammenstöße zwischen Atomen und Elektronen bezogen, gibt, als Funktion der Elektronengeschwindigkeit aufgetragen, den Verlauf der Anregungsfunktion an. Bei den veröffentlichten Kurven wird dabei die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts der Atome gegenüber Elektronen von der Elektronengeschwindigkeit nicht berücksichtigt. Darauf haben kürzlich H. Bartels und H. Noack** aufmerksam gemacht.

---

* R. Seeliger, Phys. ZS. **25**, 56, 1924.

** H. Bartels u. H. Noack, ZS. f. Phys. **64**, 465, 1930. H. Bartels und H. Noack haben in ihrer Arbeit die von W. Hanle gemessenen Anregungsfunktionskurven der Heliumlinien 3388 und 5048 umgezeichnet in der Weise, daß sie die Intensitäten auf einen konstanten Wirkungsquerschnitt bezogen. Dazu haben sie die von Ramsauer gemessene Wirkungsquerschnittskurve des Helium benutzt. Es ergab sich eine Kurve für 3388 mit einem Maximum bei höherer Geschwindigkeit als unkorrigiert und eine Kurve für 5048, die nach höheren Geschwindigkeiten der Elektronen hin nicht mehr abfiel, sondern parallel der Abszissenachse verlief. Für alle Linien des He mit anderem Verlauf der Anregungsfunktionskurven erhält man bei der gleichen Korrektion diesen interessanten, hier zufälligen, wagerechten Verlauf der korrigierten Kurve für 5048 nicht mehr. Herr Prof. Smekal machte mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß für jeden Term eines Atoms ein besonderer Wirkungsquerschnitt des Atoms gegenüber anregenden Elektronen anzusetzen ist, derart, daß sich aus der Summe aller dieser einzelnen Wirkungsquerschnitte für jede Geschwindigkeit der Elektronen der Gesamtwirkungsquerschnitt gegenüber anregenden Elektronen ergibt, der wieder selbst nur ein Teilwirkungsquerschnitt des nach der Methode von Ramsauer gemessenen Wirkungsquerschnitts ist (siehe R. Kollath, Ann. d. Phys. **5**, 1017, 1930, dort Messung der Teilwirkungsquerschnitte bei Stickstoff). Diese einzelnen Wirkungsquerschnitte gegenüber Anregung bestimmter Terme ändern sich, wie aus dem verschiedenen Verlauf der Anregungsfunktionskurven der entsprechenden Linien gefolgert werden kann, nicht in gleicher Weise bei Variation der Elektronengeschwindigkeit, so

Die ersten Ergebnisse über den Gang der Leuchtausbeute mit der Geschwindigkeit der Elektronen zeigten wohl, daß für jede Linie diese bei einer bestimmten Voltgeschwindigkeit, von Seeliger Optimalgeschwindigkeit genannt, ein Maximum besitzt, aber die Resultate waren durch kumulative Effekte wegen Anwendung zu hoher Dampfdrucke und durch Raumladungen stark verfälscht. Im Halleschen Institut sind daher von W. Hanle* und von W. Schaffernicht** sorgfältige systematische Versuche über den Einfluß des Dampfdruckes und der Stromdichte auf die Gestalt der Anregungsfunktion gemacht und dabei eine brauchbare Versuchsanordnung ausgearbeitet worden. Hanle bestimmte dann den genauen Verlauf einer Reihe von Anregungsfunktionen von Linien bei Helium und Neon, Schaffernicht maß sehr genau die Anregungsfunktionen einer großen Anzahl von Linien des Quecksilbers. Das Ziel dieser Arbeit war nun, insbesondere die Ergebnisse von Schaffernicht bei Hg durch Messung der Anregungsfunktionen der Linien der verwandten Elemente derselben Spalte des periodischen Systems, Cadmium und Zink, zu vervollständigen.

Ferner sollten zu den bisherigen zahlreichen Messungen der Anregungsfunktion einer Triplettresonanzlinie, die an der bekannten Hg-Linie λ 2537 durch W. Hanle, P. Bricout, D. R. White, W. D. Crozier und Fl. C. Ostensen*** gemacht worden sind, die Messungen der Anregungsfunktionen der entsprechenden Resonanzlinien des Zn, 3076, und der beiden Resonanzlinien des Cd, 2361 und 2288, hinzugefügt werden. Besonders von Interesse war der Vergleich der Anregungsfunktionen von zwei Resonanzlinien desselben Elements.

W. Hanle und W. Schaffernicht haben gezeigt, daß die Gestalt der Anregungsfunktion sich nach dem oberen Term der Kobmination richtet, daß daher Linien von verschiedenen oberen Termen verschiedene Formen der Anregungsfunktionen besitzen. Nur Linien, die vom gleichen Niveau ausgehen, haben identische Anregungsfunktionen. Schaffernicht konnte mit Hilfe dieses Ergebnisses einen Teil der Unterschiede zwischen den Resultaten verschiedener Autoren bei Bestimmung des Intensitäts-

---

daß, um die wirkliche „optische Ausbeutefunktion" zu erhalten, der nach der Methode von Ramsauer gemessene Wirkungsquerschnitt nicht ohne weiteres zur Korrektion der Anregungsfunktionskurve einer beliebig herausgegriffenen Linie desselben Elements benutzt werden darf.

* W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929; **65**, 512, 1930.

** W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.

*** Fl. C. Ostensen, Phys. Rev. **34**. 1352, 1929 (dort die Literaturangaben über die früheren Arbeiten).

verhältnisses von Spektrallinien aufklären. Die Intensitätsverhältnisse von Linien, die von verschiedenen oberen Zuständen ausgehen, müssen offenkundig von der angewandten Voltgeschwindigkeit der Elektronen abhängen. Besonders bei geringen Voltgeschwindigkeiten, wie es der Fall bei der meistens angewandten Geisslerentladung ist, können sehr große Unterschiede auftreten. Die genaue Gültigkeit der Ornstein-Burgerschen Intensitätsregeln für Multipletts ist aber nur für solche Linien zu erwarten, deren Intensitätsverhältnisse von der Spannung unabhängig sind, also für Linien vom gleichen oberen Term.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die relativen Intensitäten der Linien von Zn und Cd bei Anregung des Elektronenstoßes, besonders der Linien eines Tripletts, bestimmt.

Elektronenstoßversuche im Cd- und Zn-Dampf sind bisher nur zur Festlegung der Anregungsspannungen der Spektrallinien als Prüfung der Bohrschen Theorie gemacht (Literatur bei J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 134ff., 1926). Da es dabei darauf ankam, die kleinste Elektronengeschwindigkeit zu bestimmen, bei der noch ein Leuchten der betreffenden Spektrallinie auftritt, so wählte man den Druck des Gases, Feldstärke und Stromdichte so, daß eine möglichst große Lichtstärke entstand. Man ließ möglichst alle Elektronen Quantensprünge anregen und erhielt daher Intensitätswerte, die den Verlauf der Ausbeute in dem Gebiet oberhalb der Anregungsspannung *keineswegs* richtig wiedergaben. Die Lösung der gestellten Aufgaben erforderte also eine Reduzierung von Dampfdruck und Stromdichte und die Anwendung besonderer Schaltungen, um sauberste Versuchsbedingungen zu erhalten.

Versuchsanordnung. Die experimentelle Anordnung war der nachgebildet, die W. Hanle (l. c.) und dann W. Schaffernicht (l. c.) bei den Messungen der Anregungsfunktionen von He- und Hg-Linien ausgearbeitet haben. Die Elektronen lieferte eine Äquipotentialoxydkathode nach G. Hertz, die aus einem mit Bariumazid bedeckten Nickelblättchen K von $3 \cdot 3\,\text{mm}^2$ Fläche bestand, das auf einem Wolframdraht aufgeschweißt war (siehe Fig. 1 und 2). Der Heizstrom, der sehr konstant bleiben mußte, wurde einer großen Akkumulatorenbatterie HB von 20 Volt und 250 Amp.-Std. Kapazität entnommen. Der Widerstand RW gestattete eine feine Regulierung des Heizstroms zum Einstellen der gewünschten Elektronenstromdichte. Das erste Gitter G_1 erhielt von einer Akkumulatorenbatterie B_1 ein beschleunigendes Potential von 30 bis 60 Volt gegen die Kathode. In den Stromkreis waren ein Sicherheitswiderstand SW zum Schutz gegen Kurzschluß und ein Milliamperemeter geschaltet. Das zweite Gitter G_2 bekam

Spannung von dem Spannungsteiler ST, der parallel zu einer zweiten Akkumulatorenbatterie B_2 lag. Mit diesem Gitter wurde durch Regulieren des Spannungsverteilers die Geschwindigkeit der Elektronen bis auf die gewünschte Voltgeschwindigkeit entweder abgebremst oder weiter beschleunigt. Die resultierende Spannung, die die Elektronen durchlaufen haben, wurde an einem Siemens-Präzisionsvoltmeter V abgelesen. Der feldfreie Beobachtungsraum befand sich zwischen Gitter G_2 und der Anode A, die derart ausgebildet war, daß sämtliche Elektronen durch eine Öffnung in den sonst geschlossenen, mit Drahtnetzen gefüllten Kasten gelangen mußten.

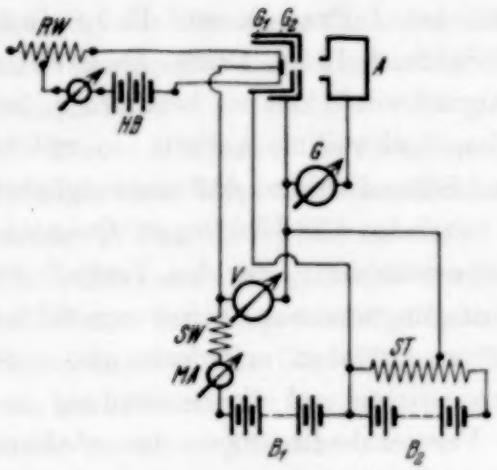


Fig. 1.

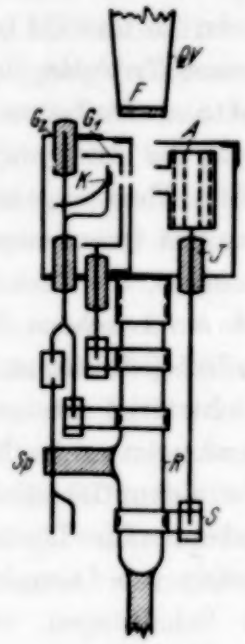


Fig. 2.

und so am Zurückdiffundieren in den feldfreien Raum verhindert wurden. Durch diese Anordnung werden die reflektierenden und sekundär ausgelösten Elektronen zum großen Teil unschädlich gemacht, was besonders bei hohen Geschwindigkeiten der Primärelektronen wichtig ist. Der Strom durch den feldfreien Raum wurde durch das Galvanometer G gemessen. Die Elektroden bestanden alle aus Nickelblech. Der mechanische Aufbau war gegen den im Halleschen Institut sonst üblichen etwas geändert und entsprach etwa dem von W. Hanle bei der Messung der Anregungsfunktion der Linie 2537 beschriebenen*. Da das ganze Elektronenstoßrohr sich dauernd in einem elektrisch geheitzen Ofen befinden mußte, wurde das Quarzverbundstück QV mit dem Quarzfenster F zur Beobachtung ultra-

* W. Hanle, ZS. f. Phys. **54**, 848, 1929.

violetter Linien in die Rohrachse gelegt und das Beobachtungsfenster am Ofen an einer Stirnseite desselben angebracht. Alle Elektroden waren in einem Nickelkästchen (siehe Fig. 2) untergebracht, das mit dem Gitter G_2 verbunden war. Gegenüber dem Quarzfenster F befand sich eine Öffnung von 5 mm Durchmesser zur Beobachtung des Leuchtens. Durch das Gitter G_2, das meistens eine Bohrung von 2 mm Durchmesser mit darübergelegtem Nickelnetz zum Durchtritt der Elektronen besaß, und durch das äußere Kästchen wurde der Raum, in dem die Elektronen erzeugt wurden, allseitig geschlossen, so daß keine unerwünschten Elektronen in den feldfreien Raum und zur Anode vagabundieren konnten. Die Zuleitungen zur Kathode, zum ersten Gitter und zur Anode führten, durch aufgeschmolzene Glasisolierungen J geschützt, durch Bohrungen in den Wänden des Nickelkästchens. Das Kästchen selbst war mittels einer Schelle auf das Glasrohr R gesetzt, alle Zuleitungen waren an Nickelklemmen geführt, die mittels Schellen S am Glasrohr R befestigt waren. Dadurch konnten jederzeit einzelne Elektroden ausgewechselt und der Bariumbelag auf dem

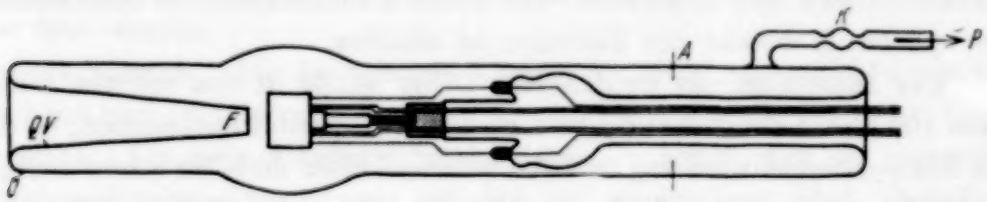


Fig. 3.

Kathodenblättchen erneuert werden. Die Heizleitungen waren wegen der thermischen Ausdehnung beim Stromdurchgang nochmals durch Einschmelzen in den Glassporn Sp gesichert.

Das Glasrohr R, das den ganzen Aufbau trug, war angeschmolzen an einen Glühlampensockel mit vier starken Drahtdurchführungen (Fig. 3). Als Führung für den Sockel saß eine Glaskugel daran, die zwei weitere Drahtdurchführungen besaß. Die Kugel war mittels eines Dewarstückes mit dem äußeren Rohr von 60 mm Durchmesser verbunden. An der Stelle A wurde das Rohr aufgeschnitten, wenn eine Erneuerung der Oxydkathode oder eine Aufbauänderung nötig waren. An derselben Seite, dicht am Rohrende befand sich der Stutzen, der zur Hochvakuumpumpe P führte. Er hatte zwei kapillare Verengungen an der Stelle K. Es hatte sich notwendig gezeigt das Rohr dauernd an der arbeitenden Hg-Diffusionspumpe zu belassen. Das Cd oder Zn, das sich an dem von der Pumpe abgewandten Ende, an der kältesten Stelle O des Rohres befand, erfüllte das ganze Rohr bei entsprechend hoher Temperatur mit Dampf von ge-

nügend konstantem Druck. Denn am Herausdestillieren hinderte sowohl der enge Spalt zwischen Führungskugel und äußerem Rohr als auch die Kapillaren K, wobei beide Stellen sich im Ofen an Orten mit höherer Temperatur als die der Stelle O befanden. Es gelangte so aus dem Rohre sehr wenig Metall, und der Dampfdruck am Orte des Elektronenstrahls war durch die Temperatur der Stelle O gut definiert. Das Rohr hatte eine gesamte Länge von 54 cm. Die Temperatur der Stelle O wurde durch ein geeichtes Thermometer, das am Glase anlag, gemessen. Der Ofen war umkleidet mit einer Schicht dicker Schamottesteine zur Isolation und zur Vergrößerung der Wärmekapazität. Der Nachteil des längeren Anheizens mußte in Kauf genommen werden. Zwischen Rohr und Pumpe befand sich eine Ausfriertasche. Bei jeder Meßreihe wurde diese mit flüssiger Luft gekühlt, um Hg-Dampf fernzuhalten.

Nach Erneuerung einer Oxydkathode wurde das Rohr unter ständigem Pumpen mehrere Stunden auf 420° C gehalten. Während dann die Temperatur langsam erniedrigt wurde, wurde gleichzeitig die Oxydkathode durch starkes Glühen und Entnahme eines hohen Elektronenstroms überbelastet, um spätere Konstanz der Emission zu erhalten.

Der Heizstrom des elektrischen Ofens wurde in den meisten Fällen einer 120 Volt-Akkumulatorenbatterie hoher Kapazität entnommen, so daß die Temperaturschwankung im Ofen während einer drei- bis zehnstündigen Meßreihe meistens innerhalb eines Grades blieb. Die Temperatur wurde am Anfang und Ende jeder einzelnen Aufnahme abgelesen und das Mittel daraus zur Korrektion benutzt.

Zur Konstanthaltung der Stromdichte im Elektronenstoßrohr, unabhängig von der angelegten Spannung, erwies sich die im Halleschen Institut *seit langem* übliche Doppelfeldmethode als sehr nützlich (siehe W. Hanle und W. Schaffernicht (l. c.)]. Die elektrische Anordnung bei der Doppelfeldmethode ist ja identisch mit der Anordnung bei der Bestimmung der Elektronengeschwindigkeitsverteilung aus der Stromgegenspannungskurve. Bei Variation der Gegenspannung zwischen erstem und zweitem Gitter ändert sich der Elektronenstrom im feldfreien Raum um so weniger, je einheitlicher die Geschwindigkeit der Elektronen zwischen diesen Gittern ist.

Bringt man das erste Gitter auf eine Spannung, die über der Ionisierungsspannung des untersuchten Gases liegt, so werden die gebildeten Ionen durch das zweite, die Elektronen abbremsende Gitter beschleunigt und gelangen so in den feldfreien Raum. Hier heben sie einen Teil der *unvermeidlichen* negativen Raumladung auf, die um so größer ist, je geringer

die Geschwindigkeit der Elektronen. Bei Messungen unterhalb der Ionisierungsspannung ist die Anwendung der Doppelfeldmethode Bedingung, will man nicht mit so geringen Stromdichten arbeiten, daß zu einer spektralen Zerlegung die Intensität des Leuchtens nicht mehr ausreicht. Das Leuchten, das von den durch den feldfreien Raum fliegenden Ionen herrührt, kann man gut sichtbar machen, wenn man nach W. Hanle und B. Quarder† dem zweiten Gitter eine so hohe negative Spannung gibt, daß keine Elektronen durchtreten können. Bei Cd ist das Leuchten blau, bei Zn gelb; die Farben rühren von den intensiven Funkenlinien 4416 (Cd) und 5894 (Zn) her, die beide von den verkehrten $2\,{}^2D$-Termen ausgehen. Photographisch registriert wurden ferner noch im Ionenleuchten des Cd die Funkenlinien 3536 und 3250, die beide wieder von einem verkehrten Term ausgehen. Auf den ausgewerteten Aufnahmen war die Intensität des Ionenleuchtens geringer als 10% der durch direkten Elektronenstoß erhaltenen Intensität im Maximum der Anregungsfunktion. Über die Abweichung der relativen Intensitäten dieser drei Linien im Ionenleuchten als reinem Wiedervereinigungsleuchten, von denen im Elektronenstoßleuchten soll weiter unten berichtet werden.

Aufnahmen. Die Aufnahmen wurden bei einer Stromdichte von 0,5 bis 2 mA/cm² im feldfreien Raum und einem Dampfdruck bis $5 \cdot 10^{-3}$ mm gemacht. Die freie Weglänge betrug dabei ein Mehrfaches des gesamten Elektronenweges von 10 mm, so daß ein zweimaliger Stoß desselben Elektrons sehr unwahrscheinlich war. Um von der Gesamtemission jedes Volumenelements des Stoßleuchtens stets den gleichen Bruchteil zur Messung zu verwenden, wurde der Elektronenstrahl unscharf auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Als Spektrographen wurden benutzt:

1. ein großer Quarzspektrograph der Firma Carl Leiss†† bei einer Öffnung von 1 : 15 (Maximum 1 : 10) und

2. ein kleiner Glasspektrograph derselben Firma bei einer Öffnung von 1 : 20.

Der Quarzspektrograph hatte eine Dispersion

für 2300 von 6 Å/mm
für 5400 von 40 Å/mm,

der Glasspektrograph

für 4300 von 30 Å/mm
für 6500 von 180 Å/mm.

---

† W. Hanle u. B. Quarder, ZS. f. Phys. **54**, 819, 1929.

†† Dieser Spektralapparat wurde uns freundlicherweise von der Firma Carl Leiss geliehen.

Im Ultravioletten wurden die Aufnahmen auf Agfa-Extrarapidplatten, im Sichtbaren auf Ilford Panchromatic-Plats gemacht. Die Belichtungszeiten betrugen zwischen einer und dreißig Minuten und richteten sich nach der Intensität der zu messenden Linien. Über eine Belichtungszeit von 30 Minuten für jede Aufnahme wurde nicht hinausgegangen, um bei einer Serie von meistens 16 Aufnahmen und einstündigem Anheizen nicht über 9 bis 10 Stunden Gesamtbeobachtungszeit hinauszukommen.

Auf jede Platte wurden vor der Aufnahme des Elektronenstoßspektrums Intensitätsmarken durch eine, ein kontinuierliches Spektrum liefernde Wasserstoffentladung und einen Platinstufenabschwächer auf Quarz nach Dorgelo aufgedruckt. Die Messungen der Schwärzungen erfolgten mit einem lichtelektrischen Photometer. Die Intensitätsmarken lieferten die Schwärzungskurven der Platte für jede Wellenlänge. Mittels dieser Kurven wurden aus den gemessenen Schwärzungen jeder Linie die relativen Intensitäten dieser Linien in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen bestimmt.

Die am Voltmeter abgelesene Spannung stimmte mit der wirklichen Voltgeschwindigkeit der Elektronen wegen des Kontaktpotentials zwischen Kathode und erstem Gitter und der Temperaturgeschwindigkeit der Elektronen nicht überein. Die anzubringende Korrektion ergab sich aus der Differenz zwischen der gemessenen Anregungsspannung einer starken Linie und der aus dem Termschema bekannten theoretischen. Besonders genau konnte visuell das plötzliche Einsetzen des Leuchtens des sichtbaren Tripletts $2\,^3P_{210} - 2\,^3S_1$ beobachtet werden. Das Leuchten ist bei Cd grün, wegen der für die Empfindlichkeit des Auges günstigen Lage der Linie 5086, bei Zn ist es grünblau. Steigert man die Spannung, so verstärkt sich das Leuchten, bis ungefähr 1,5 Volt später durch Einsetzen der sehr starken Singulettlinien $2\,^1P_1 - 3\,^1D_2$, 6438 bei Cd und 6362 bei Zn, das Leuchten schnell in eine tiefrote Farbe umschlägt. Für hohe Spannungen wird das Leuchten des Cd zuerst violett, dann blau, unter dem Einfluß der starken blauen Funkenlinie 4416, bei Zn gibt die entsprechende gelbe Funkenlinie 5894 dem Leuchten eine rotgelbe Farbe. Weiter unten soll an Hand der gemessenen Anregungsfunktionen der drei intensivsten sichtbaren Linien (siehe Fig. 31) die Ursache der Farbänderungen des Leuchtens bei Cd angegeben werden.

Fig. 4 und 5 zeigen zwei der nach der beschriebenen Methode mit dem Quarzspektrographen hergestellten Spektrogramme. Der Dampfdruck und die Stromdichte waren für alle Aufnahmen die gleichen, die Voltgeschwindigkeiten wurden von 7,8 bis 59 Volt gesteigert. Man sieht deutlich das

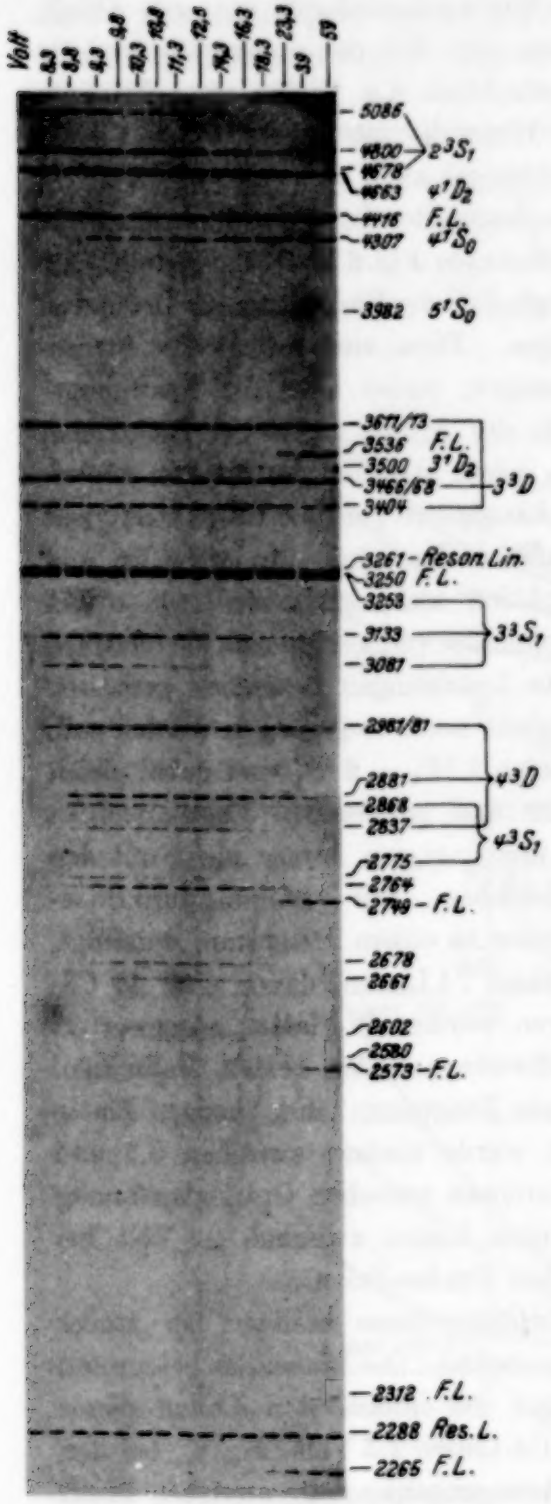


Fig. 4. Cd-Linien.

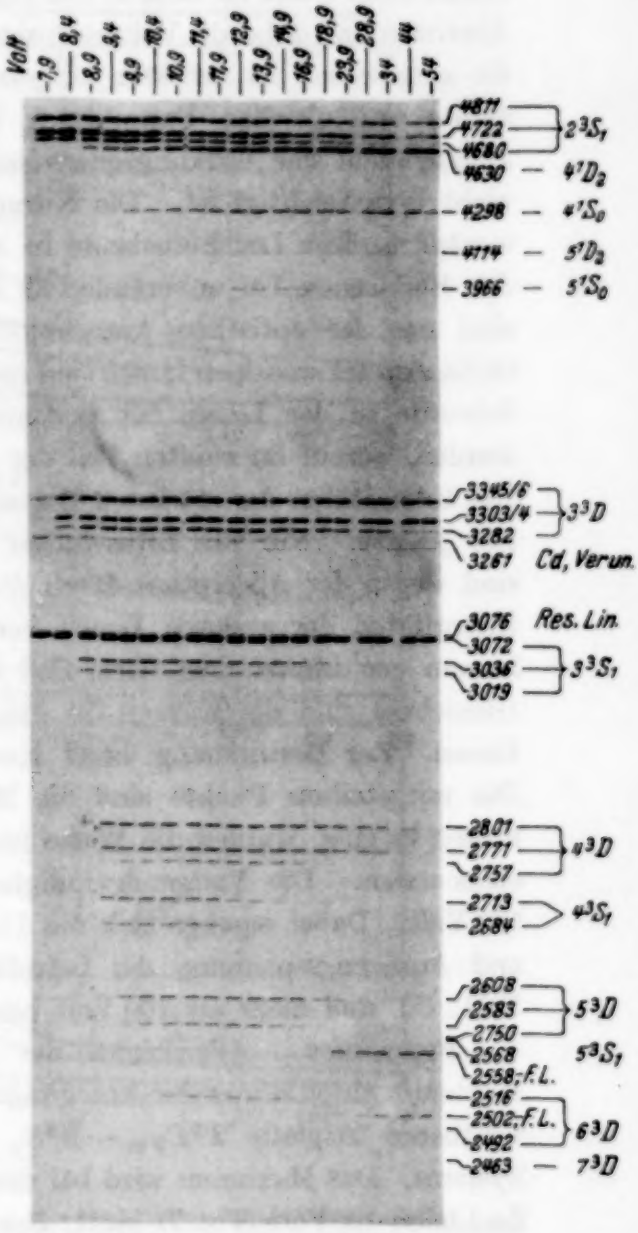


Fig. 5. Zn-Linien.

aufeinanderfolgende Einsetzen der verschiedenen Spektrallinien, das Anwachsen der Intensität bis zu einem Maximum und den späteren Abfall, der am stärksten bei den Triplettlinien ist. Bei den engen Zinktripletts sieht man sofort, daß die Anregungsfunktion der Linien eines Tripletts gleich ist und daß die langwelligste Linie die intensivste ist, was nach der Ornstein-Burgerschen Intensitätsregel auch zu erwarten war.

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Messungen der Anregungsfunktionen der Linien des Cd und Zn sind in den Diagrammen Fig. 6 bis 31 dargestellt. Als Abszissen sind dabei die Voltgeschwindigkeiten der Elektronen, als Ordinaten die gemessenen Intensitäten aufgetragen. Diese sind auf gleiche Stromdichte und gleichen Dampfdruck bezogen, wobei aber die Spannungsabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts der Atome gegenüber Elektronen nicht berücksichtigt ist. Die Kurven geben also nur die direkte, *experimentell meßbare* Leuchtausbeute in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen bei unveränderten *äußeren* Versuchsbedingungen an und sind mit der optischen Anregungsfunktion nicht ganz identisch. Die Ordinaten der einzelnen Linien sind miteinander vergleichbar, da die relativen Intensitäten der Linien für bestimmte Spannungen besonders gemessen wurden, worauf im zweiten Teil der Arbeit noch eingegangen werden soll. Die Intensitäten der stärksten Bogenlinien $2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$ sind dabei gleich 100 gesetzt. Nur die Intensitäten der drei gemessenen Resonanzlinien sind wegen der Absorption durch die unangeregten Atome nicht mit den Intensitäten der anderen Linien vergleichbar. Die Anregungsfunktionskurven von Linien einer Serie sind immer in einem Diagramm vereinigt. Gezeichnet sind die Kurven für insgesamt 74 Linien, davon sind 42 Cd-Linien. Zur Bestimmung dieser Kurven wurden 60 Platten ausgewertet. Die mitgeteilten Punkte sind die Meßwerte aus den besten Meßreihen. Soweit es ging, wurden die Werte für ein Diagramm einer einzigen Platte entnommen. Die Voltgeschwindigkeit wurde variiert zwischen 3,5 und 500 Volt. Dabei ergaben sich die Differenzen zwischen Optimalspannung und Anregungsspannung der betreffenden Linien zwischen 0,5 Volt bei 3261, Cd, und mehr als 100 Volt bei den Funkenlinien.

Bogenlinien. Alle Linien des Triplettsystems besitzen ein steiles Maximum gleich hinter der Anregungsspannung. Die Linien des bekannten sichtbaren Tripletts $2\,^3P_{210} - 2\,^3S_1$ sind die intensivsten Linien dieses Systems. Das Maximum wird bei den Cd-Linien 1,5 Volt (Fig. 6), bei den Zn-Linien 1,8 Volt (Fig. 7) hinter der Anregungsspannung erreicht. Nach dem Maximum folgt ein steiler Abfall der Intensitäten bis auf den zwölften Teil derselben im Maximum bei Cd, bei Zn sogar bis auf den 16. Teil. Von

50 Volt an ist der Intensitätsabfall nur noch gering. Von den weiteren Linien derselben Serie wurden bei Cd noch die Tripletts von den $3\,^3S_1$- und $4\,^3S_1$-Niveaus gemessen (Fig. 8). Diese Linien besitzen schon 1,1 Volt

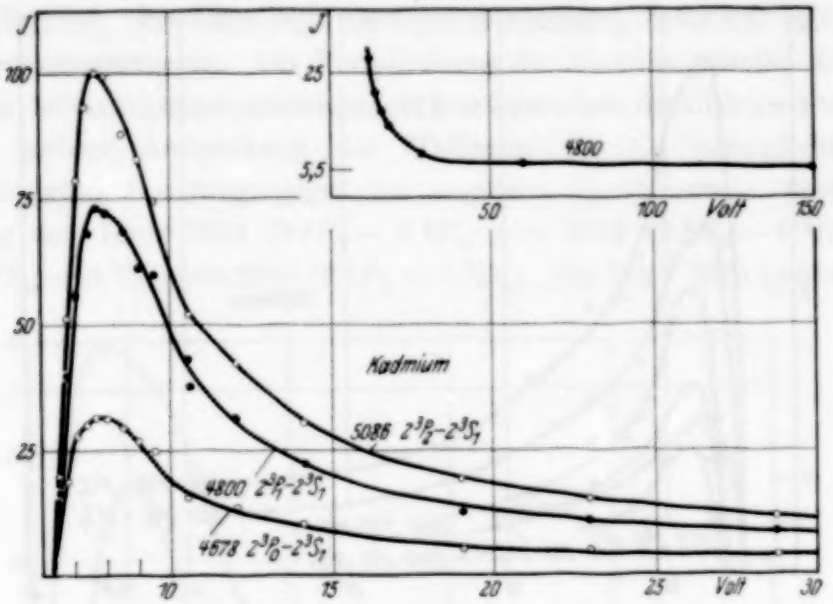


Fig. 6.

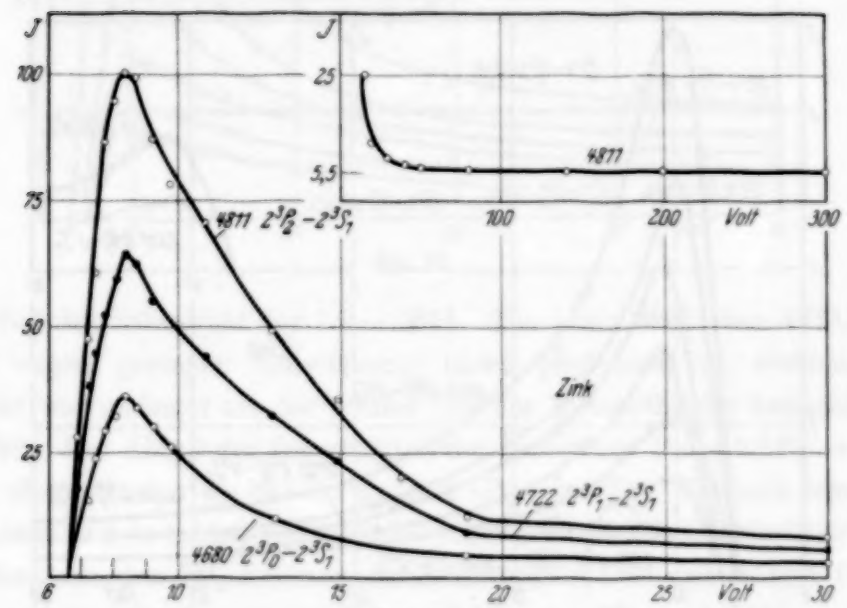


Fig. 7.

hinter der Anregungsspannung maximale Intensität, der Abfall ist ebenso steil wie bei den sichtbaren Linien. Die Maxima der Linien von den höheren Zuständen sind gegen diejenigen der tieferen in der Voltskale um *den*

Spannungsbetrag verschoben, um *den* die spätere Anregung der höheren Linien erfolgt. Das gleiche gilt für die entsprechenden Linien des Zn (Fig. 9). Hier sind noch zwei schwache Linien von dem $5\,^3S_1$-Niveau gemessen,

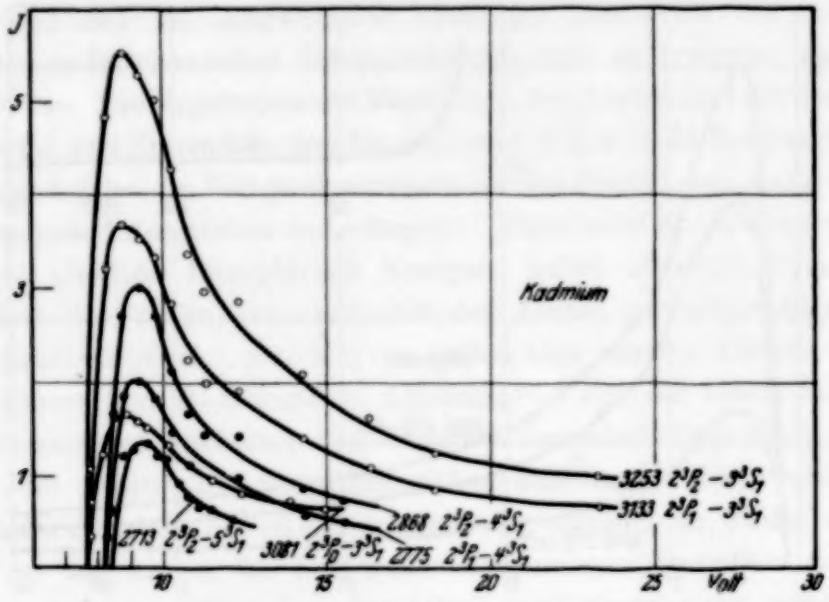


Fig. 8.

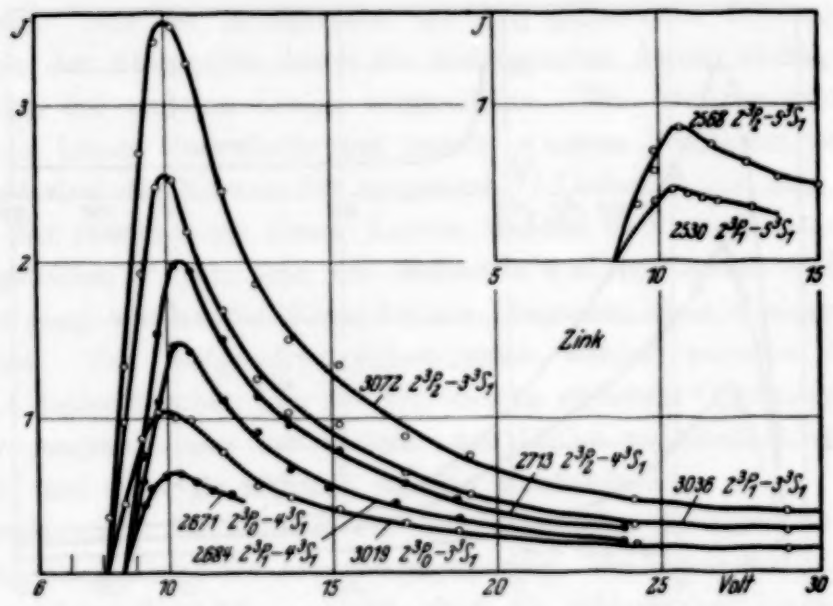


Fig. 9.

die gesondert gezeichnet sind. Die drei Linien von gleichem oberen Term besitzen vollständig gleiche Anregungsfunktionskurven. Das Intensitätsverhältnis dieser drei Linien ist also von der Spannung vollkommen un-

abhängig und daher besonders zur Prüfung der Ornstein-Burgerschen Regeln geeignet (siehe zweiter Teil der Arbeit).

Sehr intensiv sind die Linien von den $^3D_3$-Zuständen nach dem $2\,^3P_1$-Zustand. Es konnten bei Cd daher sechs Linien dieser Serie gemessen werden (Fig. 10). Bei allen liegt die Optimalspannung etwa 2,0 Volt hinter der Anregungsspannung. Die Verschiebung der Maxima parallel der Verschiebung der Anregungsspannungen ist hier besonders deutlich zu erkennen.

Die geringe Aufspaltung der ^3D-Terme des Cd ermöglichte mit dem benutzten Spektrographen bei engstem Spalt gerade noch eine Trennung der Linie 3611 ($2\,^3P_2 - 3\,^3D_3$) von 3613 ($2\,^3P_2 - 3\,^3D_2$) und 2981 ($2\,^3P_2 - 4\,^3D_3$) von 2981 ($2\,^3P_2 - 4\,^3D_2$). Die Linie 3613 besitzt etwa

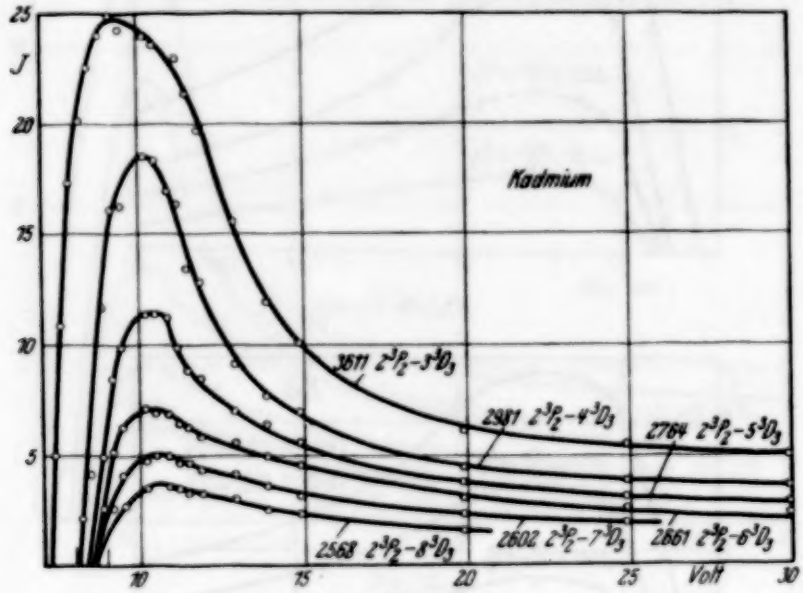


Fig. 10.

ein Fünftel der Intensität der Linie 3611. Die Linie 2981 vom $4\,^3D_2$-Term konnte wegen geringer Schwärzung nicht photometriert werden, ihre Intensität war geringer als der zehnte Teil der Intensität der benachbarten Linie 2981. Der Abfall der Intensitäten der Linien der Folge $2\,^3P_2 - m\,^3D_2$ erfolgte also schneller als bei der Folge $2\,^3P_1 - m\,^3D_2$. Deshalb wurde bei den höheren ungetrennten Linien beider Serien der Intensitätsbeitrag durch die Linien von den $^3D_2$-Niveaus vernachlässigt. Das gleiche gilt für das Zusammenfallen der Linien der Folgen $2\,^3P_1 - m\,^3D_2$ und $2\,^3P_1 - m\,^3D_1$. Von der Linie $2\,^3P_1 - 4\,^3D_2$ ab wurde die gemessene Intensität den Linien $2\,^3P_1 - m\,^3D_2$ allein zugeschrieben. Die Linien $2\,^3P_2 - m\,^3D_1$ wurden bei Cd überhaupt nicht registriert. Schaffernicht schätzt bei Hg das Verhältnis der Intensitäten dieser Linien zu den entsprechenden

der Folge $2\,^3P_2 - m\,^3D_3$ wie 1 : 100. Bei Zn konnten wegen noch geringerer Triplettaufspaltung schon die Linien von den $3\,^3D_3$- und $3\,^3D_2$-Zuständen nach dem $2\,^3P_2$-Zustand nicht getrennt werden. Für diese und für die Linien $2\,^3P_1 - 3\,^3D_{2,1}$ konnte nur die Summe der Anregungsfunktionen gezeichnet werden.

Fig. 11 zeigt die Anregungsfunktionskurven von vier Linien der Serie $2\,^3P_2 - m\,^3D_3$ des Zn. Das Maximum liegt etwa 3,5 Volt hinter der Anregungsspannung, der Abfall ist etwas flacher als bei Cd. Von 100 Volt

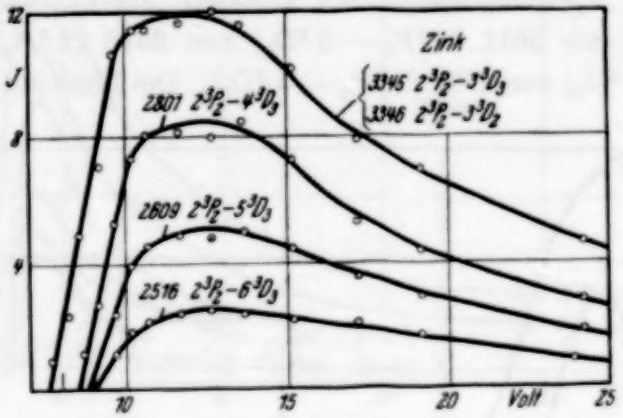


Fig. 11.

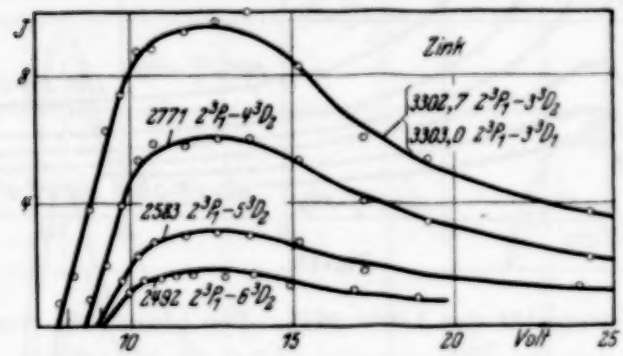


Fig. 12.

an (Fig. 15) ist die Intensitätsabnahme nur noch gering. Die Linien der Folge $2\,^3P_1 - m\,^3D_2$, von denen wieder nur vier gemessen wurden, haben annähernd gleiche Anregungsfunktionskurven (Fig. 12). Das Maximum liegt auch hier erst 4 Volt hinter der Anregungsspannung.

Eine Abweichung gegen das Verhalten der bisher besprochenen Serien zeigt die Serie $2\,^3P_1 - m\,^3D_2$ des Cd (Fig. 13). Die Verschiebung der Maxima parallel zu den Anregungsspannungen ist hier bestimmt *nicht* vorhanden. Die sieben gemessenen Linien haben alle das Maximum bei 10,4 Volt, obwohl die Anregungsspannungen von 7,4 auf 8,7 Volt wachsen.

Der Anstieg bis zum Maximum ist daher bei den höheren Gliedern der Folge viel steiler als bei den tieferen, die Differenz zwischen Optimalspannung und Anregungsspannung fällt von 3,0 Volt bei 3466, $2\,^3P_1$—$3\,^3D_2$, auf 1,7 Volt bei 2495, $2\,^3P_1 - 8\,^3D_2$, ab. Trotz der geringen Trennung der $^3D_3$- und $^3D_2$-Niveaus bei Cd, verhalten sich doch die Linien der einen Serie ganz anders als die Linien der anderen. Die Meßpunkte in den beiden Diagrammen Fig. 10 und 13 sind derselben Platte entnommen.

Von den Linien der $^3D_1$-Zustände, den schwächsten unter den Linien der ^3D-Folgen, wurden bei Cd und Zn nur je drei gemessen (Fig. 14 und 15).

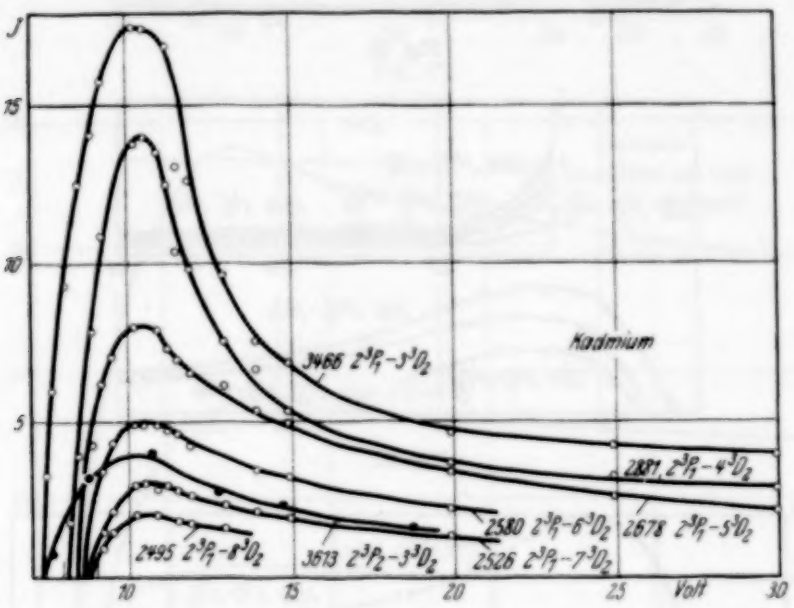


Fig. 13.

Bei Cd liegt das Maximum etwa 2 Volt hinter der Anregungsspannung die Verschiebung der Maxima ist deutlich zu sehen. Bei Zn beträgt die Differenz zwischen Optimalspannung und Anregungsspannung etwa 3,5 Volt der Anstieg zum Maximum ist hier flacher als bei Cd.

Alle Triplettlinien des Cd und Zn besitzen den charakteristischen Triplettypus der Anregungsfunktionen: steilen Anstieg bis zum kurz hinter der Anregungsspannung liegenden Maximum, dann steilen Abfall bis 50 Volt und weiteres geringes Absinken der Intensitäten bis 500 Volt. Die Singulettlinien haben eine davon abweichende Gestalt der Anregungsfunktionskurven. Die Maxima liegen wohl etwa 4 bis 5 Volt hinter der Anregungsspannung, aber der Abfall nach dem Maximum ist sehr flach und erstreckt sich bei Zn bis 200 Volt, bei Cd bis 300 Volt.

Bei Zn sind drei Glieder der Serie $2\,{}^1P_1 - m\,{}^1D_2$ gemessen (Fig. 16). Die Intensität steigt hinter der Anregungsspannung steil an bis zu dem

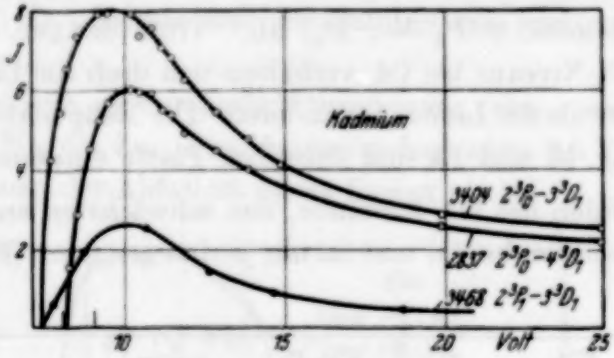


Fig. 14.

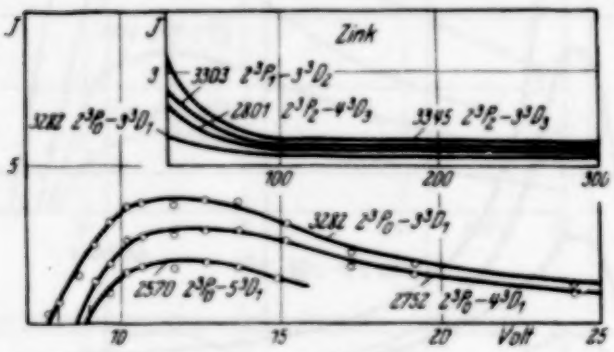


Fig. 15.

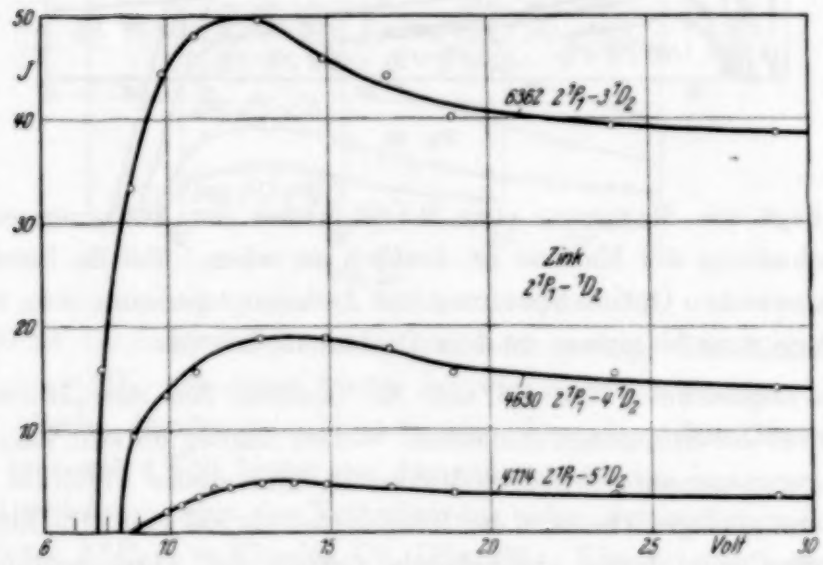


Fig. 16.

etwa 4,8 Volt später liegenden Maximum. Die Verschiebung der Maxima parallel zu den Anregungsspannungen ist deutlich zu sehen. Den Abfall

nach hohen Spannungen zeigt Fig. 17. Die entsprechenden Anregungsfunktionen bei Cd sind fast identisch mit denjenigen bei Zn. Das Maximum wird hier 5 Volt hinter der Anregungsspannung erreicht, der Abfall erfolgt bis 300 Volt (Fig. 18 und 19).

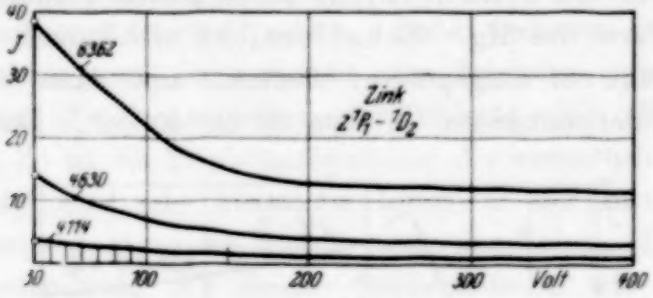


Fig. 17.

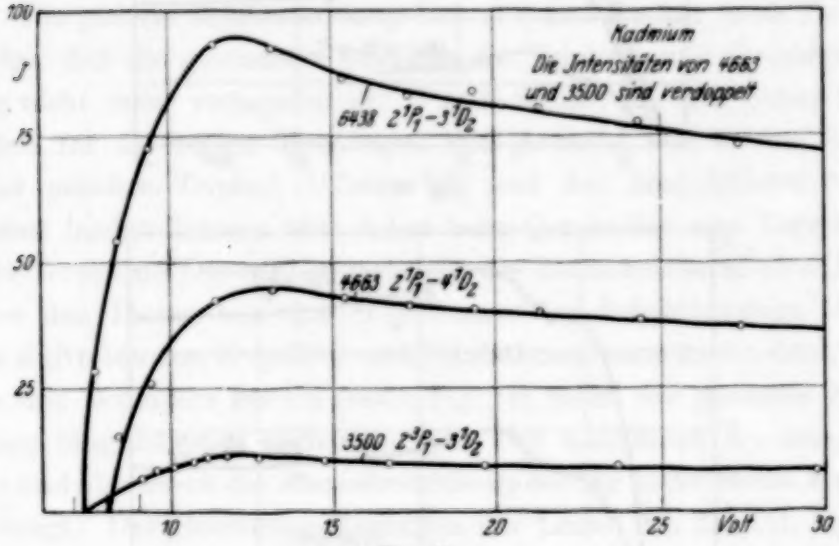


Fig. 18.

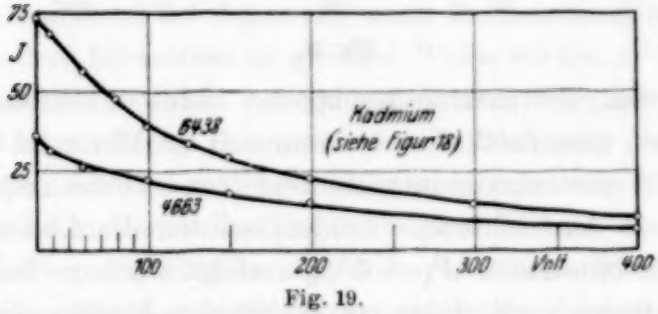


Fig. 19.

Die Anregungsfunktionen der Linien der Serie $2\,{}^1P_1 - m\,{}^1S_0$ zeigen als einzige Linien des gesamten Cd- und Zn-Spektrums Anomalien. Dem Singulettmaximum bei 13 bis 14 Volt ist ein zweites Maximum vorgelagert, das dem Triplettypus entspricht. Die Abweichung der Punkte von dem

glatten Verlauf liegt gerade außerhalb der Fehlergrenze. Der Abfall der Intensitäten bei höheren Spannungen erfolgt ebenso flach wie bei den anderen Singulettlinien (Fig. 20 und 21).

Das anomale Verhalten der Linien dieser Serie stimmt vollkommen überein mit dem von Schaffernicht beobachteten Verhalten der Linien der gleichen Serie des Hg. Schaffernicht erhält nach einem steilen Triplettmaximum ein ausgeprägtes Minimum und dann wieder Anstieg zu einem Singulettmaximum bei etwa 30 bis 40 Volt. Da im Falle des

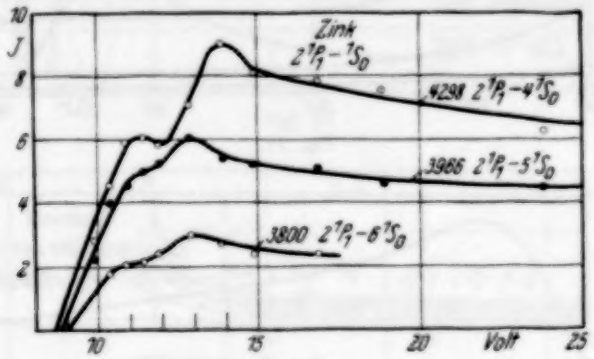


Fig. 20.

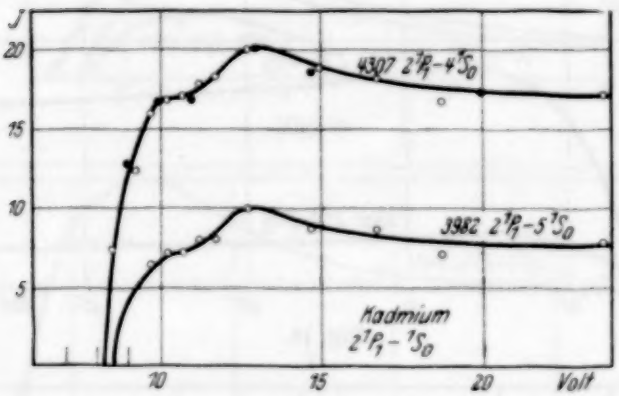


Fig. 21.

Cd und Zn das Singulettmaximum schon bei 13 bis 14 Volt liegt, das zeigen auch die anderen Singulettlinien, so kann sich ein Minimum zwischen dem Triplett- und Singulettmaximum nicht ausbilden und das Triplettmaximum erscheint nur als Ausbuchtung. Leider konnten die Linien dieser Serie nur bis zur Kombination $2\,{}^1P_1 - 5\,{}^1S_0$ verfolgt werden. Schaffernicht konnte außer diesen noch einige starke Interkombinationslinien zwischen den $^1S_0$-Niveaus und dem Triplettsystem angeben und so das anomale Verhalten sehr oft verifizieren. Denn im Hg-Spektrum treten neben den regulären Kombinationen in jedem System in derselben Intensität noch die Interkombinationslinien zwischen beiden Systemen auf. Während

daher Schaffernicht 13 Interkombinationslinien angeben kann, konnte bei Cd nur eine einzige sehr schwache Linie 3500, $2\,^3P_1 - 3\,^1D_2$ (Fig. 18) ausgemessen werden. Bei Zn wurde überhaupt keine Interkombinationslinie beobachtet. Nach W. Pauli* kann man das Verhältnis der Intensitäten der Interkombinationslinien zu den gewöhnlichen Kombinationslinien annähernd proportional $(\Delta\nu/\delta\nu)^2$ setzen. Dabei bedeuten $\delta\nu$ den Abstand der Singulettlinie vom Schwerpunkt der Tripletts gleicher Azimutalquantenzahl und $\Delta\nu$ die Aufspaltung der Tripletts selbst. Bei Cd und noch viel mehr bei Zn ist die Triplettaufspaltung $\Delta\nu$ wesentlich kleiner als $\delta\nu$, d. h. $(\Delta\nu/\delta\Delta)^2$ wird sehr klein, die Intensität der Interkombinationslinien verschwindet gegen die der Kombinationslinien. Bei Hg erreicht die Triplettaufspaltung $\Delta\nu$ gleiche Größenordnung wie $\delta\nu$, die Interkombinationslinien sind nicht wesentlich schwächer als die Kombinationslinien. Die gleiche Größenordnung von $\Delta\nu$ und $\delta\nu$ hat nach Pauli eben die Folge, daß die gesonderte Stellung des Triplett- und Singulettsystems des Hg nicht mehr vorhanden ist. Pauli nimmt an, daß dieser Umstand besonders für die beiden Termfolgen mit gleichem j in beiden Systemen, d. i. der mittlere Triplett-D-Term $^3D_2$ und der Singuletterm $^1D_2$, gilt. Bei diesen beiden Termen tritt daher beim *Quecksilber* eine Verschmierung in *einen* Term ein. Das erklärt vielleicht die Tatsache, daß Schaffernicht hier bei den Linien von den $^3D_2$-Niveaus im Triplettsystem ein *gleichzeitiges* Auftreten von Singulett- und Triplettmaximum beobachtet, während bei Zn und besonders bei Cd (siehe Fig. 13) nicht das *geringste* Anzeichen für einen Singulettypus vorhanden ist. Die Anomalien bei diesen Linien des Hg sind also durch die *Ausnahmestellung* des Hg in der Reihe Zn — Cd — Hg bedingt. Das *gleichartige* Verhalten der Linien des Zn, Cd, Hg bei den Linien von den $^1S_0$-Zuständen (denen im Triplettsystem keine analogen $^3S_0$-Terme entsprechen) ist daher auf einen Mechanismus zurückzuführen, der bei allen drei Elementen in gleicher Weise wirksam ist.

Der Singulettypus der Anregungsfunktion der Interkombinationslinie 3500 $(2\,^3P_1 - 3\,^1D_2)$ entspricht der Beobachtung Schaffernichts bei Hg, daß die Gestalt der Anregungsfunktion sich nach dem oberen Term der Kombination richtet. Die Ergebnisse bei Cd und Zn bestätigen alle Gesetzmäßigkeiten, die Hanle und Schaffernicht bei He und Hg gefunden haben. Alle Triplettlinien haben steilen Anstieg der Intensität bis zu einem Maximum und schnellen Abfall nach diesem. Die Anregungsfunktionskurven der Singulettlinien des Zn und Cd steigen wohl steil an,

* W. Pauli, Quantentheorie, Handb. d. Phys. Bd. XIII, S. 252 ff.

Tabelle 1.

Ausgangsterm	Differenz ΔV in Volt		
	Hg	Cd	Zn
$^3S_1$	1,5—1,6	1,1—1,5	1,8
$^3D_3$	1,7—1,8	2,0	3,5
$^3D_2$	2,0	1,7—3,0	4,0
$^3D_1$	2,0—3,0	2,2	3,5
$^1D_2$	etwa 20	5,0	4,8
$^1S_0$	etwa 25	4,5—4,8	4,0—5,6

Tabelle 2. Bogenlinien des Cd *und* Zn.

Kombination	Cadmium			Zink		
		Anregungs-spannung	Optimal-spannung		Anregungs-spannung	Optimal-spannung
$2\,^1P_1 - 3\,^1D_2$	6438	7,3	12,0—12,5	6362	7,7	12,5
$2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$	5086	6,4	7,8— 7,9	4811	6,6	8,4
$2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$	4800	6,4	7,8— 7,9	4722	6,6	8,4
$2\,^1P_0 - 2\,^3S_1$	4678	6,4	7,8— 7,9	4680	6,6	8,4
$2\,^1P_1 - 4\,^1D_2$	4663	8,1	12,9—13,4	4630	8,4	13,2
$2\,^1P_1 - 4\,^1S_0$	4307	8,3	10,5 u. 13	4298	8,7	11,5 u. 13,9
$2\,^1P_1 - 5\,^1D_2$	—	—	—	4114	8,8	13,5
$2\,^1P_1 - 5\,^1S_0$	3982	8,5	10,5 u. 13	3966	8,9	11,5 u. 12,9
$2\,^1P_1 - 6\,^1S_0$	—	—	—	3800	9,0	11,5 u. 12,9
$2\,^3P_2 - 3\,^3D_2$	3613	7,4	10—11	3345	7,7	11—12
$2\,^3P_2 - 3\,^3D_3$	3611	7,4	9,3—9,5	3346	7,7	11—12
$2\,^3P_1 - 3\,^3D_2$	3466	7,4	10,4	3303	7,7	12,0—12,5
$2\,^3P_1 - 3\,^3D_1$	3468	7,4	9,6	3303	7,7	12,0—12,5
$2\,^3P_1 - 3\,^1D_2$	3500	7,3	12,3	—	—	—
$2\,^3P_0 - 3\,^3D_1$	3404	7,4	9,6	3282	7,7	11—12
$1\,^1S_0 - 2\,^1D_1$	3261	3,8	4,3	3076	4,0	4,9
$2\,^3P_2 - 3\,^3S_1$	3253	7,7	8,8	3072	8,1	9,9
$2\,^3P_1 - 3\,^3S_1$	3133	7,7	8,8	3036	8,1	9,9
$2\,^3P_0 - 3\,^3S_1$	3081	7,7	8,8	3019	8,1	9,9
$2\,^3P_2 - 4\,^3D_3$	2981	8,0	10,1	2801	8,5	etwa 12
$2\,^3P_1 - 4\,^3D_2$	2881	8,0	10,4	2771	8,5	12,0—12,5
$2\,^3P_0 - 4\,^3D_1$	2837	8,0	10,2	2752	8,5	etwa 12
$2\,^3P_2 - 4\,^3S_1$	2868	8,2	9,3	2713	8,6	10,4
$2\,^3P_1 - 4\,^3S_1$	2775	8,2	9,3	2684	8,6	10,4
$2\,^3P_0 - 4\,^3S_1$	2713	8,2	9,3	2671	8,6	10,4
$2\,^3P_2 - 5\,^3D_3$	2764	8,4	10,4	2609	8,8	12,0—13,0
$2\,^3P_1 - 5\,^3D_2$	2678	8,4	10,4	2583	8,8	12,0—12,5
$2\,^3P_0 - 5\,^3D_1$	—	—	—	2570	8,8	12,0—12,5
$2\,^3P_2 - 5\,^3S_1$	—	—	—	2568	8,9	10,7
$2\,^3P_1 - 5\,^3S_1$	—	—	—	2530	8,9	10,7
$2\,^3P_2 - 6\,^3D_3$	2661	8,6	10,5	2516	9,0	12,0—13,0
$2\,^3P_1 - 6\,^3D_2$	2580	8,6	10,4	2492	9,0	12,0—13,0
$2\,^3P_2 - 7\,^3D_3$	2602	8,7	10,6	—	—	—
$2\,^3P_1 - 7\,^3D_2$	2526	8,7	10,4	—	—	—
$2\,^3P_2 - 8\,^3D_3$	2568	8,7	10,7	—	—	—
$2\,^3P_1 - 8\,^3D_2$	2495	8,7	10,4	—	—	—
$1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$	2288	5,4	25—35	—	—	—

aber der flache Abfall nach dem Maximum entspricht dem Singulettypus bei He und Hg. Die Steilheit der Anregungsmaxima der Terme fällt wie bei He in der Reihenfolge ^3S, ^3D, ^1S, ^1D. Zum genaueren Vergleich sind in der Tabelle 1 die Differenzen ΔV zwischen Anregungsspannung und Optimalspannung der Serien des Hg, Cd und Zn, ansteigend geordnet, angegeben:

Die Verschiebung der Maxima innerhalb einer Serie ist bei Cd und Zn ebenso wie bei Hg beobachtet. Keine Verschiebungen zeigen bei Cd und Zn die Serien $2\,^3P_1 - m\,^3D_2$ und $2\,^1P_1 - m\,^1S_0$, bei Hg die Serie $2\,^3P_0 - m\,^3D_1$. In der Tabelle 2 sind alle Bogenlinien, deren Anregungsfunktionen

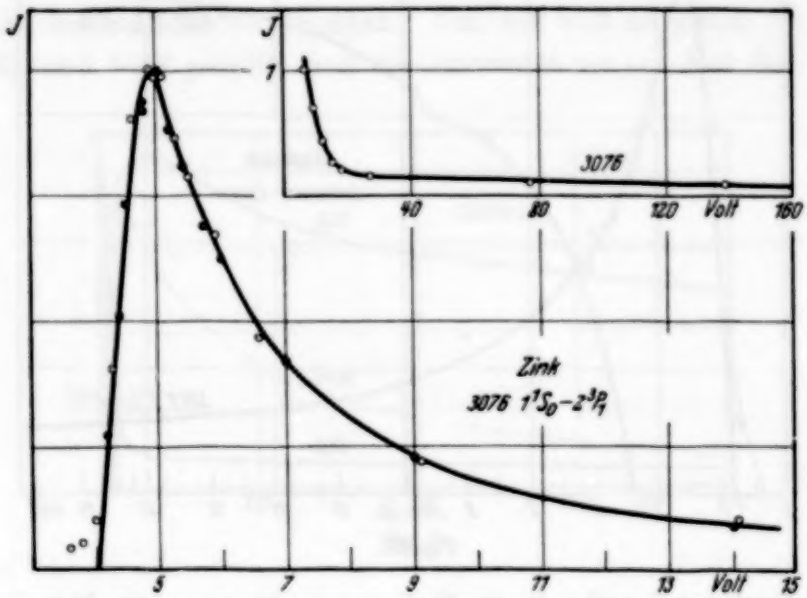


Fig. 22.

ausgemessen und gezeichnet wurden, nach der Wellenlänge geordnet, zusammengestellt.

Resonanzlinien. Bei Zn konnte nur die Triplettresonanzlinie 3076, $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$, registriert werden. Sie besitzt das schmalste Anregungsmaximum aller Zn-Linien (Fig. 22)*. Schon 0,9 Volt hinter der Anregungsspannung wird das Maximum der Ausbeute erreicht. Dann fällt die Ausbeute steil herab bis 20 Volt und sinkt dann allmählich weiter ab. Für 150 Volt ist die Intensität auf den 50. Teil derjenigen im Maximum gesunken. Bei Cd konnten zum ersten Male die Anregungsfunktionen zweier Resonanzlinien des gleichen Elements gemessen werden. Die Linie 2288 führt nach

* Die Intensitäten sind in dieser und der nächsten Figur nicht angegeben wegen der Absorption dieser Linien durch den unangeregten Dampf.

dem Singulettsystem, die Linie 3261 nach dem Triplettsystem. Die Gestalt der Anregungsfunktionen beider Linien ist grundverschieden (Fig. 23). 3261 besitzt das schmalste, 2288 das breiteste Anregungsmaximum aller Cd-Bogenlinien*. Die Kurve der Singulettlinie steigt ziemlich steil von der Anregungsspannung an, wird dann nach einigen Volt flacher und erreicht zwischen 25 und 35 Volt ein Maximum (Fig. 24). Einige zehntel Volt unterhalb der Ionisierungsspannung besitzt die Kurve eine geringe Einbuchtung (Fig. 23) mit darauffolgendem steileren Anstieg. Diesen Knick

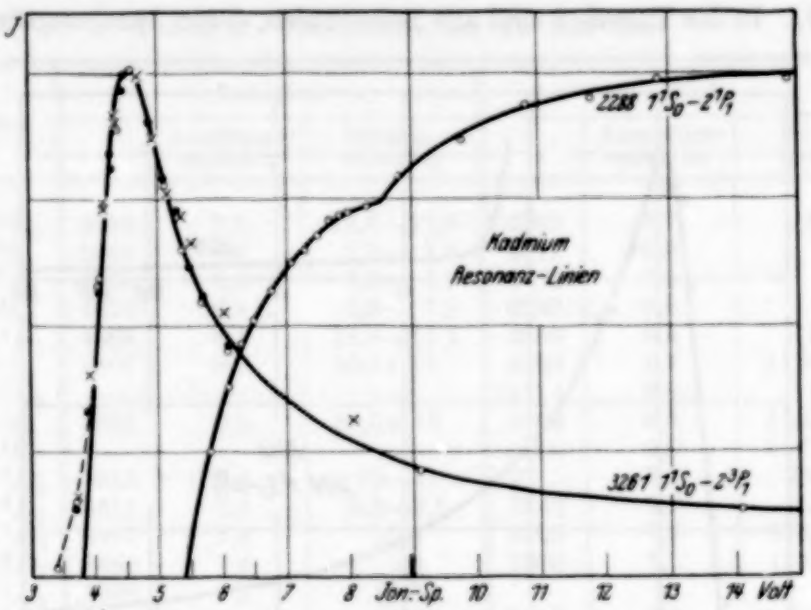


Fig. 23.

besaßen alle unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Kurven dieser Linie. Daß das Wiedervereinigungsleuchten gerade bei dieser Linie einen

* Die endliche Intensität der Resonanzlinien unterhalb ihrer Anregungsspannungen rührt von der Fluoreszenzstrahlung im feldfreien Raume her, die angeregt wird durch das Leuchten der Resonanzlinien zwischen Kathode und zweitem Gitter. Das Leuchten ist hier an der Stelle am größten, an der die abgebremsten Elektronen gerade die Optimalgeschwindigkeit von 5 Volt bei Zn und 4,5 Volt bei Cd besitzen. Diese Stellen rücken bei Erhöhung der Endgeschwindigkeit der Elektronen immer näher an das zweite Gitter. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung im feldfreien Raum wird daher größer. Erreicht die Endgeschwindigkeit der Elektronen gerade die Anregungsspannung der Resonanzlinien, so tritt damit die leuchtende Schicht zwischen Kathode und zweitem Gitter durch das zweite Gitter in den feldfreien Raum ein. Die unerwünschte Fluoreszenzstrahlung im feldfreien Raum, angeregt durch Strahlung zwischen Kathode und feldfreiem Raum, besteht bei der Doppelfeldmethode schon vor der Anregungsspannung der Resonanzlinien, bei der Einfeldmethode erst oberhalb der Anregungsspannung.

großen Intensitätsbeitrag liefert, der sich in einem Wiederanstieg bemerkbar macht, ist sehr unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist eine Überlagerung *zweier* Anregungsfunktionskurven, wie bei den Kurven der Serie $2\,{}^1P_1 - m\,{}^1S_0$. Das Maximum der ersten Anregungsfunktion würde schon 1 bis 2 Volt hinter der Anregungsspannung liegen.

Die Anregungsfunktion der Linie 3261 ist fast identisch mit derjenigen von 3076, Zn. Nur fällt die Intensität von 3261 für höhere Spannungen bloß auf den 20. Teil der Intensität im Maximum. Fig. 24 zeigt die Anregungsfunktion der drei Linien 3261, 6438 und 2288 in einer größeren Voltskala nebeneinander und veranschaulicht die drei verschiedenen Typen von Anregungsfunktionen des Cd. Die Intensitäten der drei Linien sind hier nicht miteinander vergleichbar. Von 400 Volt an gehen die Kurven von 3261 und 6438 parallel und die Intensität ist auf fast den gleichen

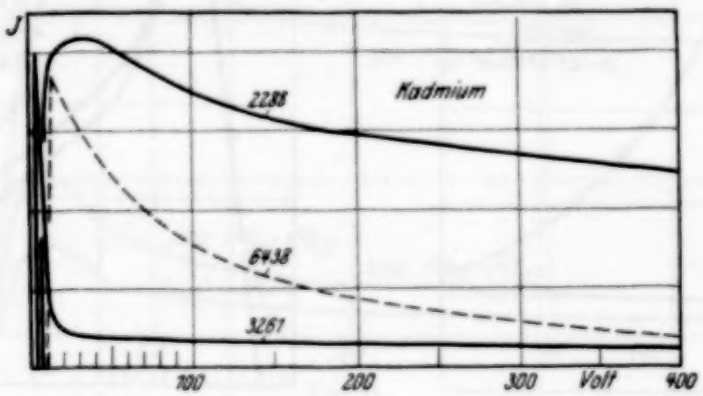


Fig. 24.

Bruchteil derjenigen im Maximum gesunken. Die Intensität von 2288 sinkt bis 500 Volt nur gering und gleicht damit mehr den Funkenlinien, die weiter unten besprochen werden. Unterhalb 20 Volt überwiegt die Anregung der Triplettlinien, zwischen 20 und 100 Volt sind die Singulettlinien die intensivsten. Nur 2288 ist bis 500 Volt noch nicht auf die Hälfte der Intensität im Maximum gesunken.

Die Anregungsfunktionskurve von 3261 gab Gelegenheit, den Einfluß der Geschwindigkeitsverteilungskurve der Elektronen auf die Gestalt der gemessenen Anregungsfunktion zu beobachten. Nachdem durch mehrfache Messungen die Gestalt der Anregungsfunktion von 3261 entsprechend der Kurve in Fig. 23, sichergestellt schien, wurden nochmals besonders genaue Messungen gemacht. Es sollte das Fehlen eines sekundären Maximums erhärtet werden. In der kritischen Gegend wurde deshalb die beschleunigende Spannung in Stufen von nur 0,1 Volt erhöht. Dabei wurde die Ungenauigkeit

der Messung der Spannung, des Stromes im feldfreien Raum und des Dampfdrucks innerhalb eines Prozentes gehalten, was bei der sehr intensiven Resonanzlinie relativ leicht möglich war. Die sorgfältige Photometrierung der erhaltenen Photogramme lieferte eine glatte Intensitätskurve (Fig. 25). Überraschend war aber, daß die Kurve viel schmaler war als die bisher erhaltenen (siehe Fig. 23). Das Maximum liegt schon 0,5 Volt hinter der Anregungsspannung. Nach einiger Zeit wurden die Messungen dreimal wiederholt und ergaben bei der ersten und zweiten Platte dasselbe Resultat (Fig. 26). Zwischen der zweiten und dritten Aufnahmereihe war durch einen unvorsichtigen Stoß an das Elektronenstoßrohr offenbar etwas von der emittierenden Schicht von der Oxydkathode abgefallen. Denn der

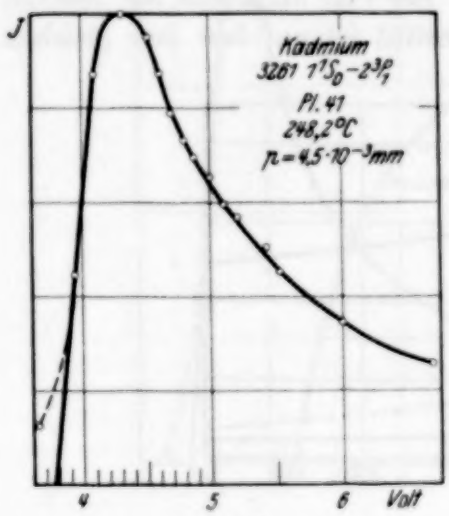


Fig. 25.

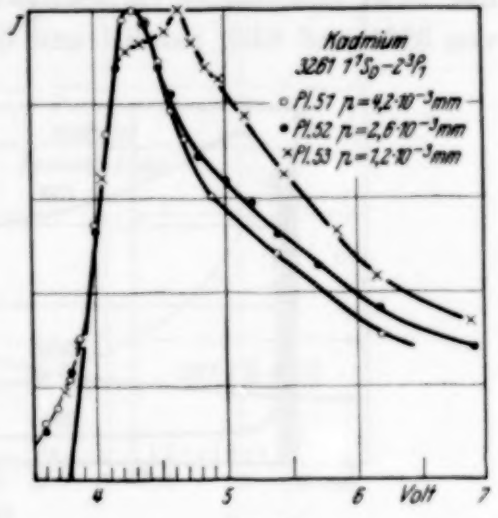


Fig. 26.

Emissionsstrom war nach dem Stoß plötzlich gesunken, und erst eine Erhöhung des Heizstroms von 4,5 auf 5,5 Amp. ergab die alte Emission. Das Kontaktpotential war von 1,1 bei den beiden ersten Platten auf 0,9 Volt gesunken. Gleichzeitig mußte eine starke Vergrößerung der Eigengeschwindigkeit der Elektronen und damit eine Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilungskurve eingetreten sein, denn die resultierende Anregungsfunktion war viel breiter als die kurz vorher gemessenen (Platte 53 in Fig. 26). Die Eigengeschwindigkeiten der Elektronen sind gerade bei Oxydkathoden viel größer als die aus der Maxwellschen Verteilung bei der angewandten Glühtemperatur berechneten*. Die Breite der Elektronengeschwindigkeitskurve wird schon fast von derselben Größe sein wie die Breite des Anregungsfunktionsmaximums. Will man daher den richtigen Verlauf sehr

* H. Rothe, ZS. f. Phys. **37**, 414, 1926.

schmaler Anregungsfunktionskurven messen, so darf man zur Anregung nur Elektronen möglichst einheitlicher Geschwindigkeit benutzen. Man muß daher entweder die bekannte Methode von Ramsauer oder diejenige der elektrostatischen Homogenisierung nach H. Löhner† anwenden.

Funkenlinien. Bei der Aufnahme der Anregungsfunktionen der Funkenlinien des Cd und Zn überraschte die große Intensität, mit der einige Linien auftraten. Die photographische Platte registrierte bei Cd im Ultravioletten in dem Spannungsbereich von 50 Volt bis 500 die Funkenlinien 3250 und 4416 schon mit guter Schwärzung, obwohl außer Spuren von 2288 und 3261 keine der starken Bogenlinien die Platte geschwärzt hatten. Das

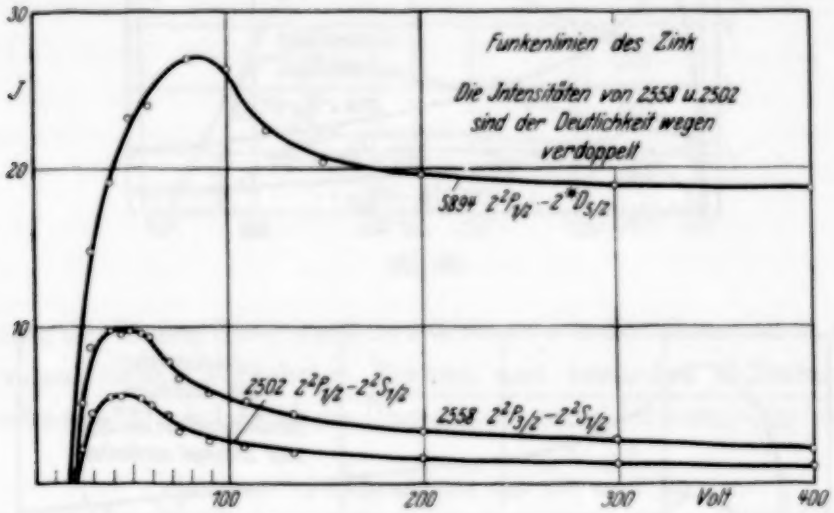


Fig. 27.

Leuchten der Atome bei so hohen Voltgeschwindigkeiten der Elektronen ist zum größten Teil Funkenlinienleuchten.

Bei Zn, wo die starken Resonanzlinien des Ions in das Gebiet der Gelatineabsorption fallen, wurden nur drei Funkenlinien ausgemessen. Die weitaus stärkste davon ist die Linie, die von einem verkehrten Term ausgeht: 5894, $2\,^2P_{1/2} - 2\,^*D_{5/2}$. Die Anregungsfunktion besitzt ein flaches Maximum bei 85 Volt (Fig. 27). Nach dem Maximum fällt die Intensität etwas ab, bleibt dann aber bis 500 Volt ziemlich konstant. Die viel schwächeren Linien des Dubletts $2\,^2P_{3/2,\,1/2} - 2\,^2S_{1/2}$, 2558 und 2502, besitzen gleiche Anregungsfunktionen mit steilem Maximum bei 45 Volt (Fig. 27).

Den gleichen Verlauf der Anregungsfunktionen haben bei Cd die Linien desselben Dubletts, 2749 und 2573 (Fig. 28). Ein steiles Maximum liegt bei 45 Volt und die Intensität fällt stark bis 500 Volt ab.

† H. Löhner, Ann. d. Phys. **6**, 50, 1930.

Die anderen Linien des Cd-II-Spektrums besitzen eine Anregungsfunktion, die derjenigen von 5894, Zn, gleicht (Fig. 28 und 29). Die starke Resonanzlinie 2265, die Linie 2313, $2\,^2P_{3/2} - 3\,^2D_{5/2}$, und die drei starken Linien, die von den beiden verkehrten Termen ausgehen, 3250, 4416 und 3536 haben ein flaches Maximum zwischen 80 und 90 Volt und flachen Abfall der Intensitäten bei höheren Spannungen.

Interessant ist ein Vergleich mit den Ergebnissen von Schaffernicht. Schaffernicht findet für die Funkenlinien des Hg zwei Typen von An-

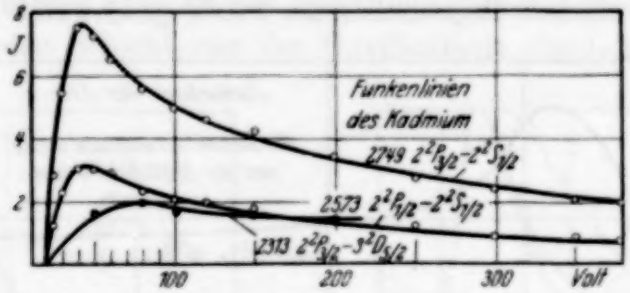


Fig. 28.

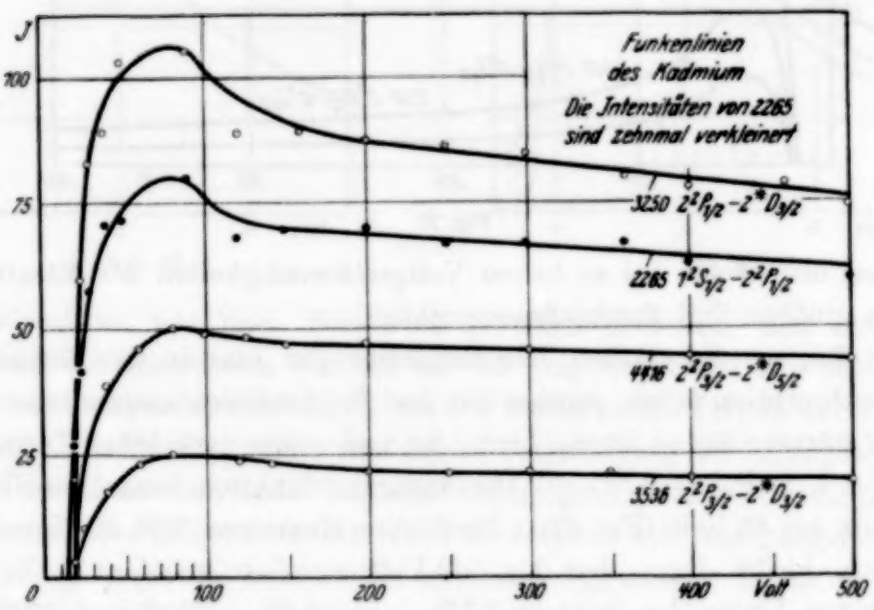


Fig. 29.

regungsfunktionen: Den Dublettypus mit steilem Maximum bei 55 Volt, diesem entsprechen die Anregungsfunktionen der Linien 2558 und 2502 des Zn, 2749 und 2573 des Cd, und den Quartettypus mit flachem Maximum bei 90 Volt; diesem entsprechen die Anregungsfunktionen der anderen Linien des Zn und Cd. Die Ordnung des Hg-II-Spektrums in ein Dublett-

und Quartettsystem führten F. Paschen* und S. M. Naude** in Anlehnung an das entsprechende Spektrum des Cu-I und Ag-I durch. Die Zn-II- und Cd-II-Spektren haben den analogen Bau wie die Cu-I- und Ag-I-Spektren, so daß auch hier wie beim Hg-II-Spektrum ein Quartettsystem neben dem Dublettsystem existiert. Neben der Zeemaneffektanalyse kann nun auch am Verlauf der Anregungsfunktion eine betreffende Linie entweder als Dublett- oder als Quartettlinie erkannt werden. Die

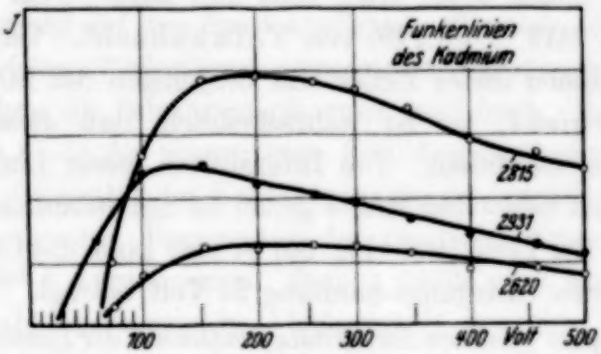


Fig. 30.

Zuordnung der Linien 3250, 4416 und 3536 zu den Kombinationen zwischen zwei anomal tiefen, verkehrten Termen und normalen *P*-Termen durch Y. Takahashi*** wird durch die Übereinstimmung der Anregungsfunktionen

Tabelle 3. Funkenlinien des Cd *und* Zn.

	Wellenlänge	Anregungsspannung	Optimalspannung
Zn II	2558	20,3	45
	2502		
	5894	17,2	90
Cd II	2749	19,5	45
	2573		
	3250	18,2	80—90
	3536		
	4416	17,5	
	2313	20,0	
	2931	24,0	110—130
	2265	14,4	80—90
Cd III	2815	50—60	200
	2620		
	3040		
	2768		
	2504		
	2420		

* F. Paschen, Berl. Ber. 1928, S. 536, Nr. 32.
** S. M. Naude, Ann. d. Phys. (5) **3**, 1, 1929.
*** Y. Takahashi, Ann. d. Phys. (5) **3**, 27, 1929.

dieser Linien mit derjenigen von 5894 des Zn bestätigt. Der Quartetttypus der Anregungsfunktion der Resonanzlinie 2265 ist unerklärlich.

Außer den erwähnten, schon eingeordneten Linien erschienen im Cd-Spektrum bei hoher Spannung einige Linien, die noch nicht vertermt sind (Fig. 30). Die Linien 2815 und 2620 erscheinen zwischen 50 und 60 Volt und besitzen bei 200 Volt ein flaches Maximum. Den gleichen Verlauf der Anregungsfunktionen haben noch die nicht gezeichneten Anregungsfunktionen der Linien 3040, 2768, 2504 und 2420. 2420 entspricht vielleicht der Linie 2419 $^{*}D_{3/2}$-A (8) von Y. Takahashi. Vergleicht man die Anregungsfunktionen dieser Linien mit denjenigen der Linien des Hg-III nach Schaffernicht, so ist wahrscheinlich, daß diese Linien einem Cd-III-Spektrum angehören. Die Intensitäten dieser Linien sind gering. Mit einem normal belasteten Rohre geben sie nur minimale Schwärzungen auf der Platte. Die Linie 2931 (Fig. 30) ist eine Linie des Cd-II-Spektrums, $3\,^2D - 6\,^2P$, deren Anregungsspannung 24 Volt beträgt.

Bestimmung der relativen Intensitätsverhältnisse der Linien des Cd *und* Zn. Im zweiten Teil der Arbeit wurden die relativen Intensitäten der Linien für bestimmte Voltgeschwindigkeiten der Elektronen gemessen. Mit Hilfe der für alle Linien bekannten Anregungsfunktionen kann dann das Intensitätsverhältnis der Linien für jede Geschwindigkeit der Elektronen angegeben werden.

Da die Emptindlichkeit der Platte für verschiedene Wellenlängen ganz verschieden ist, wurde auf jeder Platte ein Spektrum einer kontinuierlichen Lichtquelle mit bekannter Intensitätsverteilung aufgenommen. Solche Lichtquellen, die im Ultravioletten noch genügend Intensität besitzen, sind der Kohlebogen und der Unterwasserfunke. Obwohl die spektrale Intensitätsverteilung des Unterwasserfunkens sehr günstig ist, wurde auf ihn verzichtet, weil die Intensitätsverteilung von den Energieverhältnissen im Entladungskreis abhängig ist. Es wurde daher als kontinuierliche Lichtquelle der glühende Krater der positiven Kohle eines Kohlebogens verwendet. Nach der Vorschrift von F. Patzelt† wurden reine Graphitkohlen und eine Stromdichte von über 0,8 Amp./mm² benutzt. Eine enge Blende schirmte das Licht der Gasstrecke und der negativen Kohle ab. Eine Quarzlinse beleuchtete gleichmäßig den Platinstufenabschwächer auf Quarz. Eine weitere Linse, dicht hinter dem Stufenabschwächer, sammelte das Licht auf die Linsen eines Quarzflußspatachromaten, der den Stufenabschwächer auf den Spalt des Spektrographen abbildete. Auf jede Platte

† F. Patzelt, ZS. f. techn. Phys. 4, 66, 1923.

wurden zwei Stufenabschwächeraufnahmen mit gleicher Belichtungszeit, aber mit verschiedener Intensität gemacht. Die Intensitätsabschwächung erfolgte durch ein zwischen Bogen und erste Linse in den Strahlengang eingeschobenes Nickelnetz. Unter die Stufenabschwächeraufnahmen wurden sechs Aufnahmen des Elektronenstoßleuchtens bei verschiedener Spannung und Stromdichte gemacht. Dazu war der Spektrograph mit abbildendem Achromaten auf einen schwenkbaren Pohlschen Tisch montiert. Nach der Aufnahme des Kohlebogens wurde der Tisch so gedreht, daß der Achromat den Elektronenstrahl auf den Spalt abbildete. Für jede Linie wurden aus den am Ort gleicher Wellenlänge gemessenen Schwärzungen der Stufen der Bogenaufnahme die Schwärzungskurven gezeichnet. Die Intensität der ungeschwächten Stufe der intensiveren Kohlebogenaufnahme wurde gleich der berechneten Intensität des Kohlebogens für die betreffende Wellenlänge Pesetzt. Die schwarze Temperatur des positiven Kraters wurde nach Gatzelt zu 3850° K angenommen. Daraus wurde nach dem Planckschen gesetzt die Strahlungsenergie in Abhängigkeit von der Wellenlänge berechnet. Bei der Zeichnung der Energiekurve als Funktion der Wellenlänge mußte aber die wachsende Dispersion des Spektralapparats für kurzwelligeres Licht berücksichtigt werden. Für die diskreten Linien des Elektronenstoßspektrums ist die natürliche Linienbreite viel kleiner als die Spaltbreite des Prismenspektrographen und daher die Intensität der Schwärzung auf der photographischen Platte unabhängig von der Dispersion des Instruments. Das kontinuierliche Spektrum wird aber durch die wachsende Dispersion im Ultravioletten stärker auseinandergezogen als im Sichtbaren. Auf ein Flächenelement der photographischen Platte wirkt daher im Ultravioletten weniger Strahlungsenergie des Bogens als das Plancksche Gesetz angibt. Die Ordinaten der Energiekurve als Funktion der Wellenlänge müssen nach dem Ultravioletten hin im Verhältnis der Dispersionen gegenüber einer festen Ordinate im Roten verkleinert werden. Es resultiert eine Energiekurve, die nach kürzeren Wellenlängen hin stärker abfällt als die unkorrigierte. Die Intensitäten der ungeschwächten Stufe jeder Schwärzungskurve wurde gleich den berechneten und korrigierten Intensitäten des Bogens für die betreffende Wellenlänge gesetzt. Die aus diesen Schwärzungskurven entnommenen Intensitäten der Linien ergaben dann die spektrale Intensitätsverteilung für die angewandte Elektronengeschwindigkeit.

Man sieht, daß bei Anschluß an ein kontinuierliches Spektrum die kurzwelligeren Linien bei Korrektion durch die Dispersion des Aufnahmeapparats in geringerer Intensität anzusetzen sind als ohne Korrektion

In der Arbeit von W. Ende* über das Intensitätsverhältnis der Linien des sichtbaren Tripletts des Hg bei Anregung durch Elektronenstoß ist die Korrektion durch die Dispersion gerade im umgekehrten Sinne angebracht worden, so daß die blaue und violette Linie gegenüber der grünen verstärkt wurden. Nach der Berichtigung** des Versehens ergibt sich

$$J_{5461} : J_{4358} : J_{4047} = 100 : 92 : 25.$$

Das Intensitätsverhältnis dieses Tripletts bei Anregung durch Elektronenstoß war schon vorher durch D. R. White*** gemessen. White erhielt als Intensitätsverhältnis 68 : 100 : 30. In neuerer Zeit haben sehr genau L. S. Ornstein und J. F. Custers****, ferner W. Hanle und W. Schaffernicht† das Intensitätsverhältnis dieser drei Linien photoelektrisch gemessen. W. Hanle und Schaffernicht erhalten $J_{5461} : J_{4358} = 82 : 100$, während Ornstein und Custers 66 : 100 : 46 messen.

Nach der Ornstein-Burgerschen Intensitätsregel betragen die Übergangswahrscheinlichkeiten der Linien der Tripletts der scharfen Nebenserie von Hg, Cd und Zn 100 : 60 : 20. Bei Linien mit größerem Wellenlängenunterschied kann man aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten auf zwei Arten errechnen. Man dividiert die Intensitäten durch die Frequenz ν der Linien, dann erhält man das Verhältnis der Zahl der Quantensprünge. Oder man deutet die Intensitätsverhältnisse korrespondenzmäßig als Verhältnisse der Zahl der den einzelnen Linien zugeordneten Oszillatoren, bei weit aufgespaltenen Linien strahlen aber diese Oszillatoren im Verhältnis der vierten Potenz ihre eigenen Frequenzen aus. Eine Entscheidung zwischen beiden Korrektionen kann natürlich nur bei weit aufgespaltenen Linien gemacht werden. Nachdem in letzterZeit mehrfach erst die ν^4-Korrektion die Übereinstimmung mit der Erwartung brachte, bestätigt besonders das Ergebnis am sichtbaren Hg-Triplett die Gültigkeit dieser Korrektion. Ornstein und Custers bringen die ν^4-Korrektion an dem von ihnen gemessenen Intensitätsverhältnis 66 : 100 : 46 an und erhalten dann genau das theoretische Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit 10 : 6 : 2. Im folgenden wird daher aus den Übergangswahrscheinlichkeiten das theoretisch erwartete Intensitätsverhältnis mittels der ν^4-Korrektion berechnet und mit dem Experiment verglichen.

---

* W. Ende, ZS. f. Phys. **56**, 503, 1929.
** Erscheint demnächst.
*** D. R. White, Phys. Rev. **28**, 1125, 1926.
**** L. S. Ornstein u. J. F. Custers, Proc. Amsterdam **33**, 473, 1930.
† W. Hanle u. W. Schaffernicht, Ann. d. Phys. (5) **6**, 905, 1930.

Es wurden die Intensitätsverhältnisse von sieben Tripletts und zwei Dubletts des Cd und Zn gemessen.

Für die Linien des sichtbaren Tripletts $2\,^3P_{210} - 2\,^3S_1$ ergab sich bei Cd das Intensitätsverhältnis aus acht Messungen zu

$$J_{5086} : J_{4800} : J_{4678} = 100 : 73 : 30.$$

Die Übereinstimmung mit dem theoretisch Erwarteten 100 : 76 : 28 ist sehr gut. Bei Zn ergab sich aus zehn Messungen

$$J_{4811} : J_{4722} : J_{4680} = 100 : 65 : 35.$$

Die Übereinstimmung mit dem erwarteten 100 : 65 : 22 ist nur bei den beiden starken Linien gut.

Für zwei weitere Tripletts der gleichen Serie des Cd wurde aus sechs Messungen erhalten:

$$J_{3253} : J_{3133} : J_{3081} = 100 : 63 : 25,$$

erwartet

$$= 100 : 70 : 25,$$

und aus vier Messungen

$$J_{2868} : J_{2775} : J_{2713} = 100 : 63 : 40,$$

erwartet

$$= 100 : 65 : 24.$$

Die Intensität der schwächsten Bogenlinie 2713 fällt aus der guten Übereinstimmung heraus.

Bei Zn ergab sich

$$J_{3072} : J_{3036} : J_{3019} = 100 : 65 : 24,$$

erwartet

$$= 100 : 63 : 22,$$

als Mittel aus folgenden Einzelmessungen:

	100 : 66,7 : 25,3
	100 : 65,3 : 24,8
	100 : 66,3 : 23,8
	100 : 67,3 : 22,4
	100 : 60,8 : 23,2
	100 : 62,9 : 24,7
	100 : 61,5 : 23,1
	100 : 62,1 : 24,8
	100 : 65,8 : 23,3
	100 : 66,8 —
Mittel:	100 : 64,5 : 23,7.

Bei diesem und den folgenden zwei Tripletts wurde auf eine Vergleichung mit dem Kohlebogen verzichtet, weil wegen der geringen Aufspaltung der

Tripletts und der günstigen Lage im mittleren Ultraviolett die Empfindlichkeit der Platte für die drei Linien als gleich angenommen werden kann.

Das höhere Triplett ergab aus sieben Messungen bei verschiedenen Spannungen auf einer Platte

$$J_{2713} : J_{2684} : J_{2671} = 100 : 65 : 28,$$

erwartet

$$= 100 : 63 : 22,$$

auf einer anderen Platte war das Verhältnis der starken Linien 100 : 65,2.

Ungenau war das Intensitätsverhältnis der zwei schwachen Linien des nächsten Tripletts

$$J_{2568} : J_{2543} = 100 : 70,$$

erwartet

$$= 100 : 63.$$

Die Funkenspektren von Cd und Zn besitzen Dubletts. Gemessen wurden die Intensitätsverhältnisse der Linien des Dubletts $2\,^2P_{3/2,\,1/2} - 2\,^2S_{1/2}$. Es ergab sich beim Cd

$$J_{2749} : J_{2557} = 100 : 41$$

aus sechs Messungen, erwartet

$$= 100 : 65.$$

Sechs Messungen bei Zn lieferten

$$J_{2557} : J_{2502} = 100 : 55,$$

erwartet

$$= 100 : 54.$$

Die drei starken Funkenlinien des Cd, 3250, 3536 und 4416 bilden ein zusammengesetztes Dublett. Das Intensitätsverhältnis ergab sich zu

$$J_{4416} : J_{3536} : J_{3250} = 5 : 2 : 10.$$

Nach der Ornstein-Burgerschen Intensitätsregel für die Linien eines zusammengesetzten *pd*-Dubletts beträgt das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten

$$U_{4416} : U_{3536} : U_{3250} = 9 : 1 : 5.$$

Nun sind aber die oberen Terme dieser Kombination „verkehrte" Terme, so daß das Verhältnis lauten muß 6 : 4 : 5. Das theoretische Intensitätsverhältnis lautet daher 3,5 : 5,7 : 10. Es ergibt sich keine genügende Übereinstimmung mit dem gemessenen Intensitätsverhältnis. Setzt man das Intensitätsverhältnis für ein „normales" zusammengesetztes Dublett an, so würde das theoretische Intensitätsverhältnis lauten: 5 : 1,4 : 10. Das letztere stimmt nun gut mit dem gemessenen Intensitätsverhältnis überein. Bei direkter Anregung eines zusammengesetzten Dubletts durch

Elektronenstoß scheinen offenbar die verkehrten oberen Terme sich normal zu verhalten.

Das Intensitätsverhältnis aller anderen noch gemessenen Linien ist von der Spannung abhängig. Aus den gezeichneten Anregungsfunktionskurven kann es für bestimmte Spannungen entnommen werden. Die Intensitäten der Linien sind durch den Wert 100 für die Intensität der stärksten Bogenlinie $2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$ normiert. Die Intensitäten der Resonanzlinien sind nicht angegeben, weil durch Absorption des unerregten Dampfes nur ein Teil der emittierten Intensitäten gemessen wurde. Berücksichtigte man diese Absorption, so ergab sich, daß die Resonanzlinien bedeutend stärker sind als die anderen Bogenlinien. Eine rohe Schätzung zeigte, daß die Singulettresonanzlinie 2288 im Maximum etwa vier- bis fünfmal stärker ist als die Triplettresonanzlinie 3261. In nächster Zeit soll eine genaue Bestimmung der relativen Intensitäten der Resonanzlinien nach einer Methode erfolgen, bei der die Kenntnis der Größe der Absorption nicht erforderlich ist.

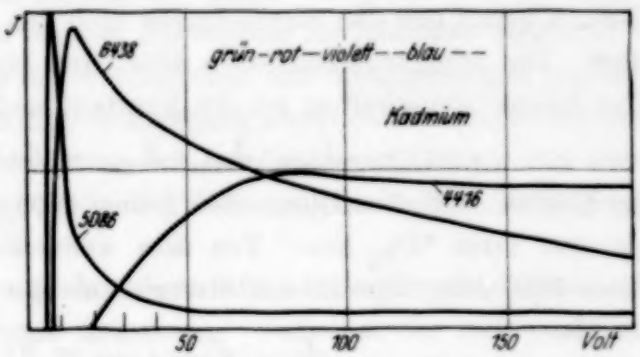


Fig. 31.

Betrachtet man den Intensitätsabfall innerhalb einer Serie, so fällt auf, daß das Verhältnis der Intensitäten des ersten Gliedes zum zweiten Glied der scharfen Nebenserie des Triplettsystems 25 : 1 bei Zn und 20 : 1 bei Cd ist. Bei allen anderen Serien ist der Intensitätsabfall lange nicht so stark.

Mit Hilfe der Anregungsfunktionen und der bekannten Intensitätsverhältnisse der Linien lassen sich die schon erwähnten Farben des Elektronenstoßleuchtens bei verschiedenen Voltgeschwindigkeiten erklären. In Fig. 31 sind die Anregungsfunktionen der drei intensivsten sichtbaren Linien des Cd im richtigen Intensitätsverhältnis gezeichnet. Von 6,4 Volt an, in einem Intervall von 2 Volt, herrscht das grüne Leuchten der Linie 5086, deren Anregungsfunktion Triplettypus besitzt; dann in einem Intervall von 20 Volt dominiert die rote Farbe der Linie 6438, deren Anregungsfunktion Singulettypus hat; und zum Schluß von 30 Volt an wird das Leuchten blau durch die Funkenlinie 4416, deren Anregungsfunktion typisch ist für die starken Funkenlinien. Das Cd-Elektronenstoßleuchten eignet sich also hervorragend zur Demonstration der verschiedenen Typen

von Anregungsfunktionen. Leider ist die Vorführung etwas umständlich, da zur Erreichung eines genügend hohen Dampfdrucks eine Spezialröhre ohne Schliff und Kittung in einem Ofen auf etwa 220° C gehalten werden muß.

Die hier gemessenen optischen Anregungsfunktionen geben die Summe der Intensitäten einer Linie durch direkte Elektronenstoßanregung und der Intensitäten beim Wiedervereinigungsleuchten durch Anlagern eines Elektrons an das Metallion an. Der Intensitätsbeitrag durch das Wiedervereinigungsleuchten kann aber nur sehr gering sein, denn bei den gemessenen Kurven war (wie schon Schaffernicht in seiner Arbeit über die Anregungsfunktionen des Hg bemerkt hat) bei der Ionisierungsspannung nirgends eine Unstetigkeit im glatten Verlauf angedeutet. Diese Tatsache wird noch durch das folgende Ergebnis erhärtet.

Das Besetzungsverhältnis der beiden verkehrten Terme ${}^*D_{5/2}$ und ${}^*D_{3/2}$ des Cd-Ions konnte im Ionenleuchten als reinem Wiedervereinigungsleuchten und bei direktem Elektronenstoß gemessen werden. Von diesen beiden Termen gehen nur drei starke Linien nach den $2\,{}^2P_{3/2}$- und $2\,{}^2P_{1/2}$-Termen über. Die Anregungsfunktionen dieser drei Linien sind identisch (Fig. 29). Das Intensitätsverhältnis ist also konstant und ergab sich zu

$$J_{4416} : J_{3536} : J_{3250} = 5 : 2 : 10$$

im Elektronenstoßleuchten. Die Linien 3536 und 3250 gehen dabei vom gleichen Term ${}^*D_{3/2}$ aus. Von dem anderen Term ${}^*D_{5/2}$ geht nur die Linie 4416 aus. Das Intensitätsverhältnis der Linien von beiden Termen ist also

$$J_{4416} : J_{3536+3250} = 5 : 12.$$

Gibt man dem zweiten Gitter ein so hohes negatives Potential, daß keine Elektronen in den feldfreien Raum treten können, so wird das schwache Leuchten der Ionen, die durch das negative Potential des zweiten Gitters beschleunigt in den feldfreien Raum gelangen, sichtbar. Diese Ionen müssen zum größten Teil doppelt geladen sein, denn im Ionenleuchten wurden nur die drei Funkenlinien 4416, 3536 und 3250 beobachtet. Das Ionenleuchten liefert so lange einen Intensitätsbeitrag, solange das zweite Gitter gegenüber dem ersteren negativ geladen ist. Gibt man dem ersten Gitter etwa + 30 Volt, so muß für Elektronengeschwindigkeiten über 30 Volt das zweite Gitter ein positives Potential erhalten, wodurch es die Ionen zurückhält. Meistens waren die Intensitäten der drei Linien im Ionenleuchten unterhalb der Anregungsspannung gegen die im Elektronenstoßleuchten vernachlässigbar. Sie wurden in einem Falle durch besondere Schaltmaßnahmen gesteigert, um Intensitätsverhältnisse im Ionenleuchten messen zu können. Es ergab sich dabei, daß die Linie 4416 etwa 40% der Intensität

im Maximum der Anregungsfunktion schon vor der Anregungsspannung besaß, dagegen die Linien 3536 und 3250 nur 10% besaßen. Nun verhalten sich die Intensitäten im Elektronenstoßleuchten, wie wir gesehen haben: $J_{4416} : J_{3536+3250} = 5 : 2$. Das Intensitätsverhältnis im Ionenleuchten war also

$$J_{4416} : J_{3536+3250} = 2 : 1{,}2.$$

Das überraschende Resultat ist, daß im Wiedervereinigungsleuchten der Term $^*D_{5/2}$ gegenüber dem Term $^*D_{3/2}$ viermal stärker angeregt wird als im Elektronenstoßleuchten. Das Ergebnis zeigt deutlich, daß der Intensitätsbeitrag zum reinen Elektronenstoßleuchten durch das Wiedervereinigungsleuchten nur sehr gering sein kann, zeigt doch das reine Elektronenstoßleuchten ein ganz anderes Intensitätsverhältnis der drei Linien als das Wiedervereinigungsleuchten. Daß das Wiedervereinigungsleuchten in diesem Falle so intensiv war, liegt wohl an der Langlebigkeit des doppelt ionisierten Cd-Atoms, die durch entsprechende Schaltmaßnahmen ermöglichte, einen starken Ionenstrom im feldfreien Raum zu erzeugen. Man kann also als sicher annehmen, daß im allgemeinen im reinen Elektronenstoßleuchten die direkte Anregung durch Stoß weitaus überwiegt.

Eine allgemeine Untersuchung der Intensitätsverhältnisse von Linien bei verschiedenen Anregungsarten unter Variierung der äußeren Bedingungen ist für die Zukunft geplant.

Zur Frage der Deutung der Gestalt der Anregungsfunktionen gibt W. Hanle (l. c.) die folgende Erklärung. Zwischen der mit wachsender Geschwindigkeit der anregenden Elektronen wachsenden Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung bei einem Stoß eines Elektrons auf ein Atom und der kleiner werdenden Einwirkungszeit des Elektrons auf das Atom liegt ein Optimum der Anregung bei einer mittleren Voltgeschwindigkeit. Die verschiedene Größe des Abstandes der Maxima von den Anregungsspannungen bei den Linien war aber noch unerklärlich.

Nun ergibt sich beim Vergleich der verschiedenen Anregungsfunktionen, daß offenkundig das Maximum um so schmaler, je größer die mittlere Lebensdauer der betreffenden Linie ist. Bekannt ist ja, daß die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines metastabilen Termes, elektrisch gemessen, nur innerhalb einiger zehntel Volt hinter der Anregungsspannung von Null verschieden ist. Die Messung von E. D. Dymond† an dem metastabilen He-Term $2\,^3S_1$ ergibt 0,27 Volt hinter der Anregungsspannung das Maximum der Anregungswahrscheinlichkeit und darauf wieder eine

† E. D. Dymond, Proc. Soc. London (A) **107**, 291, 1925.

starke Abnahme der Ausbeute. Aus dem Verlauf der Stromspannungskurve im Hg-Dampf, wie sie von J. Franck und E. Einsporn* angegeben wird, kann man entnehmen, daß der metastabile Hg-Term $2\,^3P_0$ nur innerhalb eines Spannungsgebiets von 0,1 Volt hinter der Anregungsspannung merkbar angeregt wird**. Dagegen besitzen alle He-Linien, deren Lebensdauer v. Hirsch und Döpel*** zu 2 bis $5 \cdot 10^{-8}$ sec bestimmt haben, Anregungsfunktionen mit Maxima, die 10 bis 70 Volt hinter den Anregungsspannungen liegen. Die He-Linien 3965 und 5016, für die Hirsch und Döpel die kürzesten Lebensdauern von $0{,}8 \cdot 10^{-8}$ sec und kleiner als $0{,}4 \cdot 10^{-8}$ sec gefunden haben, besitzen nach Hanle auch die flachsten Maxima etwa 100 Volt hinter der Anregungsspannung. Zwischen den Lebensdauern der metastabilen Terme und der anderen He-Terme liegen die Größen der Lebensdauern der Triplettresonanzlinien von Hg, Cd und Zn. 2537, Hg, hat eine Lebensdauer von $1 \cdot 10^{-7}$ sec und besitzt das Maximum etwa 1 Volt hinter der Anregungsspannung. 3261, Cd, hat die größere Lebensdauer von $2 \cdot 10^{-6}$ sec, das Maximum ist schon 0,5 Volt hinter der Anregungsspannung gemessen. Die Lebensdauer der Zn-Resonanzlinie 3076 ist mit 10^{-5} sec* größer als die von 3261, die Anregungsfunktion ist aber in dieser Arbeit nicht schmaler als die von 3261 gemessen, weil die Breite der Elektronengeschwindigkeitsverteilung die wirkliche Anregungsfunktionsbreite verschmiert. Da die Intensität für höhere Spannungen bei 3076 auf den 50. Teil der Intensität im Maximum sinkt, während bei 3261 der Abfall nur bis auf den 20. Teil geht, kann man vielleicht daraus schließen, daß das Maximum der Anregungsfunktion von 3076 auch schmaler ist als das von 3261.

Bei der Singulettlinie des Cd, 2288, findet P. Soleillet**** die merkwürdige Erscheinung, daß diese Linie zwei Lebensdauern, eine von 10^{-6} sec, die andere von 10^{-9} sec besitzt. Betrachtet man nun die Anregungsfunktion dieser Linie (Fig. 23), so sieht man, daß sie wirklich aus *zwei* Anregungsfunktionen zusammengesetzt sein kann. Das Maximum der ersten Anregungsfunktion muß sich zwischen 6 und 8 Volt befinden, das Maximum der zweiten ist das Hauptmaximum bei 25 bis 35 Volt. Das schmalere erste Maximum gehört der Linie mit der längeren Lebensdauer 10^{-6} sec, das zweite flachere der Linie mit der kürzeren Lebensdauer 10^{-9} sec. Offenbar sind ebenso die doppelten Maxima der Linien von den $^1S_0$-Termen

---

* J. Franck u. E. Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920.
** Siehe J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen, S. 72.
*** R. v. Hirsch u. R. Döpel, Ann. d. Phys. **1**, 963, 1929.
**** P. Soleillet, C. R. **187**, 212, 1928.

des Hg, Cd und Zn durch zwei Lebensdauern der betreffenden Linien zu deuten. Man kann sich den Zusammenhang zwischen der Breite der Anregungsfunktionsmaxima und der Größe der Lebensdauern grob mechanisch folgendermaßen erklären. Ordnet man jeder Linie Ersatzoszillatoren zu, so entspricht dabei der quantentheoretischen statistischen mittleren Lebensdauer die Abklingdauer der Energie des Oszillators auf den e-ten Teil. Einer größeren mittleren Lebensdauer entspricht daher eine geringere Dämpfung des Ersatzoszillators. Betrachtet man diesen Oszillator als ein schwingungsfähiges System mit bestimmter Dämpfung, das stoßende Elektron als äußere Störung, so wird bei Variierung der Energie des anregenden Elektrons eine Energieübertragung auf den Oszillator in einem um so kleineren Energiebereich eintreten, je weniger der Oszillator gedämpft, d. h. je schmaler die Resonanzkurve des schwingungsfähigen Systems ist. Die Breite* der Maxima der Anregungsfunktionen wird also parallel der Größe der Dämpfung der Linien gehen. Daß dieses grobe Bild von den wirklichen Verhältnissen etwas abweicht, ist selbstverständlich. So müßte das Maximum der Ausbeute gerade bei den Anregungsspannungen der Linien liegen und nicht dahinter. Aber das Bild gibt die folgende vorläufige Faustregel über den Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Gestalt der Anregungsfunktion: je größer die Lebensdauer einer Linie, desto schmaler ist die Breite des Anregungsfunktionsmaximums, Linien mit zwei verschiedenen Lebensdauern müssen auch zwei verschiedene Maxima in der Anregungsfunktionskurve besitzen.

Vielleicht gibt die Messung der Anregungsfunktionen bei einer quantitativen Erfassung der Wechselwirkungen zwischen Atom und langsamen Elektronen eine neue bequeme Methode zur Bestimmung der Lebensdauern aller durch Elektronenstoß anregbarer Linien.

Herrn Prof. Hanle möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre stete Förderung, Herrn Prof. Hoffmann für die ausgiebige Bereitstellung aller Mittel des Instituts und für sein warmes Interesse meinen herzlichsten Dank sagen. Der Notgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft haben wir für die Herren Prof. Hanle zur Verfügung gestellten Mittel und Unterstützung bestens zu danken.

Halle, Institut für Experimentalphysik.

* Diese Breite der Anregungsfunktionen wird wohl unterschieden von der Breite der Linien selbst, die in Volt ausgedrückt, um einige Zehnerpotenzen kleiner ist.

Über das photoelektrische Verhalten von Salzen, insbesondere über die Wirkung des langwelligen Lichtes auf mit kurzwelligem Licht bestrahlte Salze.

Von **J. Klapheeke** in Münster i. W.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1930.)

Die vorliegende Abhandlung schließt sich an die von J. Werner über den Hallwachseffekt bei Salzen an. Während dieser fast ausschließlich sublimierte oder scharf getrocknete Salze untersucht hat, also Salze mit verhältnismäßig wenig Lockerstellen, habe ich die Versuche auf aus Lösungen auskristallisierte Salze ausgedehnt; diese enthalten viele Wassermoleküle eingeschlossen und ist daher die Zahl der Lockerstellen groß. Hierdurch werden die Erscheinungen vielfach stark verändert. Ferner wird der Einfluß des langwelligen Lichtes auf mit kurzwelligem Licht bestrahlte Salze untersucht. Es ergeben sich dabei Parallelen zu den Erscheinungen des inneren lichtelektrischen Effektes von Gudden und Pohl.

§ 1. Einleitung. Über das photoelektrische Verhalten von Salzen im Quarzquecksilberlicht hat bereits J. Werner* im hiesigen Institut Untersuchungen angestellt. Seine Versuche sind fast ausschließlich mit im Vakuum sublimierten oder scharf getrockneten Präparaten ausgeführt, die wenig Fremdkörper und daher auch wenige Lockerstellen enthielten. Er hat gezeigt, daß durch Erhitzen der Salze — Entgasung — die lichtelektrische Empfindlichkeit sehr stark herabgesetzt bzw. ganz unterdrückt wird und und schließt hieraus, daß eine lichtelektrische Wirkung bei den Salzen wie bei den Metallen in dem mit den üblichen Hilfsmitteln erreichbaren Spektralbereich ohne die Mitwirkung der im Innern gelösten Gase nicht möglich ist. Werner hat schon darauf hingewiesen, daß die Resultate bei großem Wassergehalt modifiziert werden. Im folgenden sind diese Verhältnisse näher untersucht (siehe Anmerkung). Ferner wird der Einfluß des langwelligen Lichtes auf mit kurzwelligem Licht bestrahlte Salze festgestellt und die Erscheinungen untersucht, wenn beide Lichtarten gleichzeitig wirken.

---

* J. Werner, ZS. f. Phys. **57**, 192, 1929.

Anmerkung. Es kommt, wie aus einer längeren Reihe von Vorversuchen zu dieser Arbeit hervorgeht, wohl nur dem Wasserdampf eine den Austritt der Elektronen befördernde Wirkung zu. Dagegen haben die Gase der Luft nur eine hemmende Wirkung. Diese Eigenschaft des Wasserdampfes zeigt sich nicht nur beim Photoeffekt, sondern auch, wie aus einer Reihe neuerer Untersuchungen hervorgeht, bei allen Erscheinungen, bei denen Elektronen aus festen Körpern austreten.

§ 2. Die Apparatur. Die Apparatur unterschied sich von der von J. Werner insoweit, als in die Photozelle noch ein zweiter Tubus, verschlossen mit gewöhnlichem Glas, eingebaut war, um gleichzeitig langwelliges Licht auf das Salz werfen zu können. Als Lichtquelle für das langwellige Licht diente eine 2000 Watt-Projektionsmetallfadenlampe und in einigen Fällen eine Bogenlampe, deren Inkonstanz aber sehr störte. Ebensowenig wie Werner habe ich einen Einfluß des Druckes zwischen 10^{-4} bis 10^{-6} feststellen können. Die Versuche sind fast ausschließlich bei 10^{-6} durchgeführt. Die bei der Apparatur (siehe Werner) gewählte Art der Abdichtung hat auf die Ergebnisse keinen Einfluß, wie inzwischen von Erbel* gezeigt worden ist. Er stellt fest, daß die Empfindlichkeit der aus Wasser auskristallisierten Salze sich nicht ändert, wenn man durch flüssige Luft die Dämpfe kondensiert. Die Salze waren als „purissima" von Merck bzw. Kahlbaum bezogen. CdJ_2 wurde als Sublimat und als Kristallbrei, der durch Auflösen und nachträgliches Verdampfen des überschüssigen Wassers gewonnen wurde, auf das als Kathode dienende Glimmerblatt gebracht. $PbCl_2$ und KNO_3 wurden nur aus Lösung niedergeschlagen. Die Sublimation geschah an der Luft, die Präparate enthielten daher eine größere Menge von Gaseinschlüssen. Bei den als Kristallbrei auf dem Glimmerblatt niedergeschlagenen Präparaten wurde ein größerer Teil des überschüssigen Wassers durch gelindes Trocknen bei höherer Temperatur entfernt. Die Trocknung wurde jedoch nicht zu weit geführt, weil dann die Oberfläche verwitterte und eine nachträgliche gute Ausbildung der Kristalle an der Oberfläche verhindert wurde.

§ 3. Einfluß des Wassergehaltes auf die Empfindlichkeit. Die Größe des nach längerer Belichtung resultierenden lichtelektrischen Effektes ist stark von der Trocknung abhängig. Die Empfindlichkeit der Präparate aus Lösung ist stets unverhältnismäßig viel größer als die der Sublimate. Scharf getrocknete Präparate, an denen mit der benutzten Meßanordnung fast gar keine Empfindlichkeit festgestellt werden konnte, wurden nach der Berührung mit Wasserdampf bedeutend empfindlicher.

Doch zeigten diese niemals die Empfindlichkeit der aus Lösung hergestellten Präparate. War der Wassergehalt sehr groß — bei frischen Präparaten aus Lösung —, so war der Photostrom im Anfang klein und nahm im Laufe der Zeit stark zu. Gelindes Erhitzen machte die Präparate aus Lösung ebenso unempfindlich wie die Sublimate, stärkeres und länger andauerndes Erhitzen setzte ihre Empfindlichkeit weiter noch bedeutend

* H. Erbel, ZS. f. Phys. **66**, 59, 1930.

herab. Es erklären sich diese Erscheinungen leicht, wenn man berücksichtigt, daß das Wasser zwei Wirkungen ausübt: 1. Bildung von Lockerstellen und damit Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit, und 2. Bildung einer auf der Oberfläche adsorbierten Dampfschicht, welche den Austritt der Elektronen erschwert*. Die Ergebnisse waren bei einem neuen Präparat im Anfang nicht voll reproduzierbar; dies war besonders bei den Präparaten aus Lösung der Fall. Es rührte dies daher, daß sich die Oberfläche infolge der Wasserabgabe ständig änderte. Hierfür spricht auch, daß sich bei den Sublimaten ein stabiler Zustand nach dem Einbringen in die Zelle sehr bald, bei den Präparaten aus Lösung oft erst nach Tagen einstellte und dieses um so länger dauerte, je weniger das Salz getrocknet war.

§ 4. Änderung des Photoeffektes mit der Zeit. Belichtet man sublimierte oder stark getrocknete Salze mit Quarzquecksilberlicht, so erhält man, wie bereits J. Werner gefunden, eine Abnahme des Photoeffekts. Bei den aus Lösung gewonnenen Präparaten ist dagegen die Kurve stets steigend und erreicht nach längerer Zeit ihren konstanten Endwert. Bei längerem Stehen im Vakuum (gegebenenfalls mehrere Tage) *oder durch Erhitzen geht die Kurve in eine fallende über.* Die wasserhaltigen Präparate zeigen gegenüber den scharf getrockneten eine zweite Eigentümlichkeit. *Ist der stationäre Endwert einmal erreicht, so stellen sich die zu den höheren bzw. niederen Spannungen gehörenden Endwerte beinahe trägheitslos bei Veränderung der Spannung ein.* Dabei ist es gleichgültig, ob man von höheren zu niederen Spannungen oder umgekehrt vorgeht (Fig. 1).

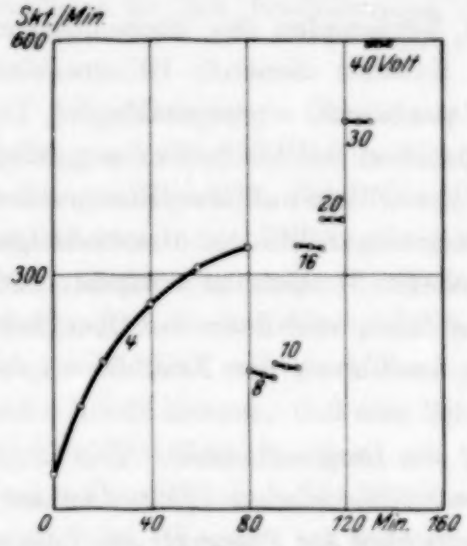


Fig. 1.
$PbCl_2$ aus Lösung (— 4 bis — 40 Volt, 20°). —— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.

Eine Figur für $PbCl_2$ aus Lösung möge zur Erläuterung dienen. Die Kurve steigt anfangs allmählich und ist der Endwert bei diesem vor dem Einbringen in die Zelle ziemlich scharf getrockneten Präparat bereits nach 80 Minuten erreicht. Man erkennt weiter aus der Figur, daß, sobald dieser stationäre Endzustand eingetreten ist, sich die zu den höheren bzw. niederen

* Eine weitere Wirkung der Erwärmung ergibt sich aus den Versuchen an $PbCl_2$ (siehe S. 484 und 487).

Spannungen gehörenden Photostromstärken trägheitslos einstellen. Auf die Tatsache, daß bei 8 und 10 Volt der Photostrom kleiner als bei 4 Volt ist und auf eine Abweichung von dem trägheitslosen Verhalten, die sich in diesem Spannungsgebiet zeigt, komme ich nachher zu sprechen. (Siehe den Abfall der Kurven bei 8, 10 und 16 Volt.) Trocknet man das Präparat dagegen stark, so gleicht sein Verhalten dem der Sublimate: Die Einstellung auf den Endwert erfordert Zeit und es ist der Anfangswert stark davon abhängig, ob man von höheren zu niederen Spannungen oder umgekehrt geht (vgl. Fig. 9 bei Werner). Es erhebt sich die Frage, wie diese Erscheinungen zu erklären sind. J. Werner hat die fallende Kurve auf eine Verarmung der Oberfläche an Elektronen zurückgeführt. Das Steigen erklärt sich, wenn man berücksichtigt, daß das Salz allmählich trockener und damit die den Elektronenaustritt hemmende, auf der Oberfläche adsorbierte Wasserschicht kleiner wird. Hierzu kommt noch ein zweiter Umstand, denn das trägheitslose Einstellen bei den verschiedenen Spannungen und die Abweichungen davon (siehe oben) lassen sich auf die Vernichtung der Adsorptionsschicht nicht zurückführen. Alle Präparate, welche zeitlich steigende Photoströme aufweisen, enthalten unverhältnismäßig viel mehr Fremdkörper und damit auch Lockerstellen als die mit fallenden Kurven. Der absolute Betrag der Ströme ist bei letzterem auch viel größer als bei ersterem, ein Beweis dafür, daß sich bei den letzteren viel mehr Elektronen bilden. Infolge der gegenseitigen Abstoßung dringen sie in das Innere; ferner werden auch im Innern durch das Licht Elektronen frei. Diese Elektronen lagern sich dort an Salzmoleküle an oder neutralisieren die positiven Ionen, bilden somit neue Lockerstellen, an denen wieder neue Elektronen entstehen können. Diese Vorgänge müssen zu einem gewissen Gleichgewicht führen. Bei Steigerung der Spannung muß sich der Strom sofort auf eine bestimmte Größe einstellen, da eine Verarmung nicht eintreten kann, weil mit der Zunahme des Stromes genügend Elektronen aus dem Innern an die Oberfläche gelangen.

§ 5. Photoeffekt des langwelligen Lichtes. Ist die eben entwickelte Anschauung richtig, so darf man erwarten, daß sich bei diesen bestrahlten Salzen ein Absorptionsgebiet im Sichtbaren, die sogenannte Verfärbung erster Art*, ausbildet, die von Amikronen des Metalls der Grundsubstanz herrührt. Um dies zu prüfen, wurde der Einfluß des langwelligen Lichtes untersucht. Die Salze zeigen anfangs keine Spur eines Photoeffekts bei Bestrahlung mit langwelligem Licht. *Wurden sie aber vorher längere Zeit*

* R. Pohl u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **81**, 1161, 1926.

mit Quarzquecksilberlicht bestrahlt, so waren sie auch für sichtbare Strahlen lichtelektrisch empfindlich.

Die Fig. 2 gibt die Beobachtungen an CdJ_2 aus Lösung wieder. Bei der Belichtung mit der Hg-Lampe bei — 76 Volt wurden 800 Skt. in 11 Minuten beobachtet. Nach *drei* Minuten Belichtung bei — 76 Volt wurde die Kurve I mit weißem Licht bei — 76 Volt erhalten; Kurve II ergab sich, nachdem *eine* Minute vorbelichtet war. Die hier beobachtete Erscheinung entspricht vollkommen der bereits erwähnten Verfärbung erster Art, z. B. der bekannten Gelbfärbung von NaCl durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht* und mit Röntgenstrahlen**.

Durch die ausgelösten Elektronen werden einzelne Metallionen neutralisiert. Diese im Kristall suspendierten Amikronen vermögen langwelliges Licht zu absorbieren; bei $PbCl_2$ konnte nach längerer Belichtung die Schwärzung durch das ausgeschiedene Blei direkt sichtbar gemacht werden. Diese Vorstellungen werden noch durch folgende Erscheinung bekräftigt. *Belichtete Salze emittieren nach Ausschalten der Quecksilberlampe bei Steigerung der Temperatur Elektronen.* Dieser Effekt ist zwar klein, da er aber immer wieder gefunden wurde, kann an seine Realität nicht gezweifelt werden. Daß es sich hierbei nicht um Ionen, sondern um Elektronen handelte, geht daraus hervor, daß sich diese Erscheinung bereits bei Temperaturen zeigte, bei denen eine Aussendung von Ionen noch nicht erfolgt. Offenbar haben wir es hier mit einer Erscheinung zu tun, die analog ist der Ausleuchtung der Phosphore durch Wärme.

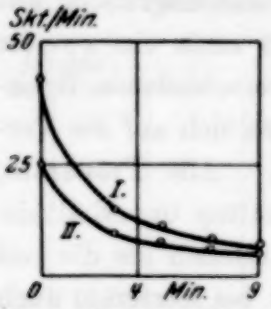


Fig. 2. CdJ_2 aus Lösung (— 76 Volt, 20°).
——— Photoeffekt des langwelligen Lichtes nach Vorbelichtung mit Quarzquecksilberlicht bei — 76 V. I drei Minuten, II eine Minute Vorbelichtung.

§ 6. Änderung des Photoeffekts des Quarzquecksilberlichts durch langwelliges Licht. Das Salz wurde mit dem Licht der Quarzquecksilberlampe bis zur Erreichung des stationären Endwertes belichtet, darauf wurde dazu langwelliges Licht auf das Salz geworfen. Bei dieser Erscheinung war eine gewisse quantitative Prüfung der Empfindlichkeit der Salze für langwelliges Licht möglich. Der Photoeffekt des langwelligen Lichtes allein (siehe S. 481) war für die benutzte Meßanordnung zu klein und klang zu schnell ab. *Die Empfindlichkeit der Salze für langwelliges Licht nimmt mit der Dauer der Bestrahlung mit Quarzquecksilberlicht zu, und zwar um so*

* N. Gudris u. L. Kulikowa, ZS. f. Phys. **45**, 801, 1927.
** R. Pohl u. E. Rupp, l. c.; R. Hilsch, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925; W. Flechzig, ebenda **36**, 605, 1926; A. Arsenjewa, ebenda **57**, 163, 1929.

schneller, je kleiner das Feld ist, das am Salz liegt, bei kürzerer Dauer der Vorbestrahlung verschwindet bei gewöhnlicher Temperatur der Photoeffekt des langwelligen Lichtes bereits bei niederen Spannungen, ist aber, wenn das Salz länger mit Quarzquecksilberlicht belichtet ist, auch bei höheren Spannungen vorhanden. Bei stark gealterten Präparaten, die längere Zeit zur Untersuchung benutzt werden, zeigt er sich bei noch höheren Spannungen. Die Spannung, bei der die Erscheinung verschwindet, liegt bei den Sublimaten höher als bei den Präparaten aus Lösung. Bei höherer Temperatur und

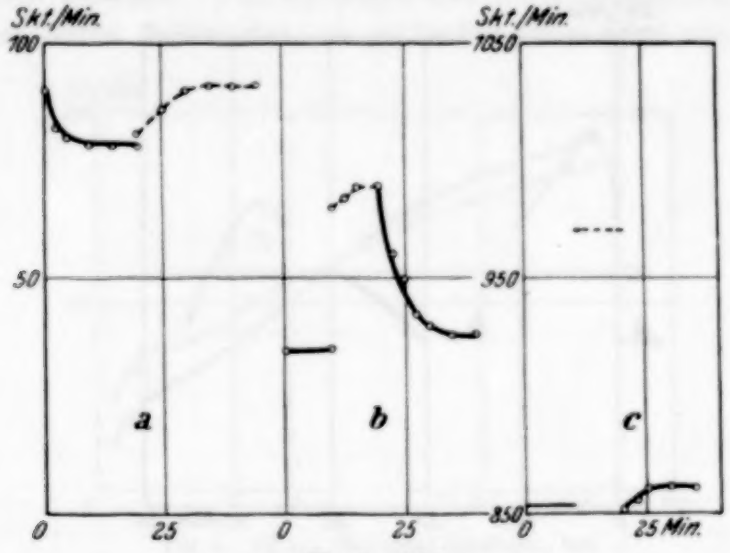


Fig. 3. CdJ_2.
a) Sublimat „frisch", — 80 Volt; b) Sublimat „gealtert" — 10 Volt;
c) aus Lösung „gealtert" 20 Volt, 20°.
——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.
- - - - Photoeffekt des langwelligen Lichtes mit Wärmefilter ($CuSO_4$-Lösung) + Quarzquecksilberlicht.

längerer Bestrahlung mit langwelligem *Licht* werden diese Verhältnisse modifiziert (siehe Fig. 4 und 7 bei $PbCl_2$). Bei den Kurven kann man zwei Typen unterscheiden: *a) Der lichtelektrische Effekt steigt nach Einschaltung des langwelligen Lichtes träge an und erreicht ein Maximum nach längerer oder kürzerer Zeit, das erhalten bleibt* (Fig. 3a) *oder auch wieder abfallen kann* (Fig. 4).

Beim CdJ_2 blieb bei gewöhnlicher Temperatur der einmal erreichte Höchstwert fast immer erhalten, ein kleiner Rückgang war allerdings auch hier in manchen Fällen, insbesondere bei Belichtung mit langwelligem Licht ohne Wärmefilter, zu verzeichnen*. Die Zeit, die zur Erreichung

* Diese Erscheinung kann erklärt werden durch eine Veränderung der Oberfläche durch die Wärme. Sie kann aber auch verursacht sein durch eine tilgende Wirkung des langwelligen Lichtes und der Spannung. (Siehe hierzu die Kurven II der Fig. 6.)

des Höchstwertes erforderlich war, wurde bei Präparaten, die längere Zeit zur Untersuchung benutzt wurden, immer kürzer. Am $PbCl_2$ wurde bei höheren Temperaturen und niederen Spannungen nach Erreichung des Maximums ein Rückgang auf den Photoeffekt des Quarzsilberlichts beobachtet (Fig. 4).

Bei — 10 Volt und 250° ist ein konstanter Endwert (*a*) für den Photoeffekt des Quarzlichtes erreicht — das Salz war bereits längere Zeit auf 250° erwärmt —; wird nun langwelliges Licht (3000 bis 500 mμ) (vgl. Fig. 8)

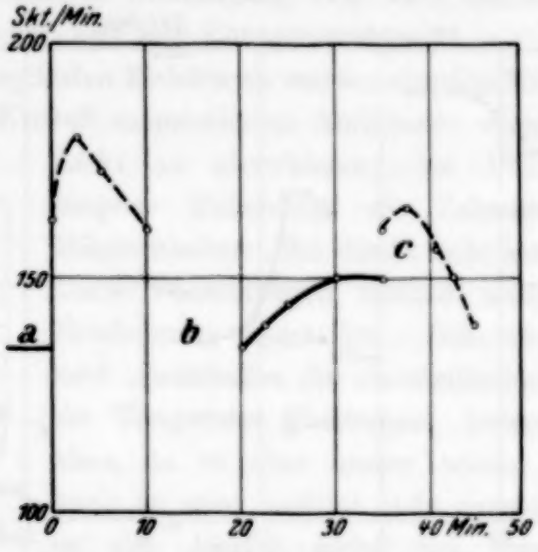


Fig. 4. $PbCl_2$ aus Lösung (— 10 Volt) 250°.
——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.
– – – – Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes + langwelligem Licht (3000 bis 500 mμ, Filter GG 11,2 mm, Schott).
a) Konstanter Wert des Photostromes nach längerer Belichtung.
b) Belichtung mit langwelligem Licht (3000 bis 500 mμ, bei — 10 Volt).
c) – – – – Belichtung mit Quarzlicht + weißem Licht.

hinzugebracht, so zeigt sich die normale Erhöhung des Photoeffekts. Nach kurzer Zeit aber tritt ein Rückgang des Photostroms ein. Nach längerer Belichtung mit langwelligem Licht allein hat dann der Photostrom des Quarzlichtes wieder den ursprünglichen Wert, steigt nun aber bei weiterer Bestrahlung mit Quarzlicht. Diese Erscheinung wurde auch am CdJ_2 beobachtet (vgl. Fig. 3c). Weißes Licht ruft wieder den normalen Anstieg hervor, die Steigerung ist aber nicht so stark, die Tilgung ist stärker.

b) Der Photostrom steigt sofort trägheitslos bis zu einem gewissen Werte an und erreicht dann nach kurzer Zeit das Maximum (Fig. 3b). Bei stark gealterten Präparaten aus Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur der Höchstwert sofort trägheitslos erreicht (Fig. 3c). Zwischen diesen beiden

Typen sind je nach den Versuchsbedingungen (Temperatur, Spannung, Art des Präparats — Sublimat oder Salz aus Lösung, erwärmt oder nicht erwärmt —) alle Übergänge möglich.

Die Kurve 3a ergab sich bei gewöhnlicher Temperatur an frischen Sublimaten bei allen Spannungen und frischen Präparaten aus Lösung bei niederen Spannungen und nach stärkerem Erhitzen auch bei höheren Spannungen — selbstverständlich erst nach einer gewissen Vorbelichtung mit Quarzquecksilberlicht und auch bei gealterten Präparaten aus Lösung nach starkem Erhitzen. Fig. 3b zeigte sich bei gewöhnlicher Temperatur an stark gealterten Sublimaten, an gealterten Präparaten aus Lösung bei

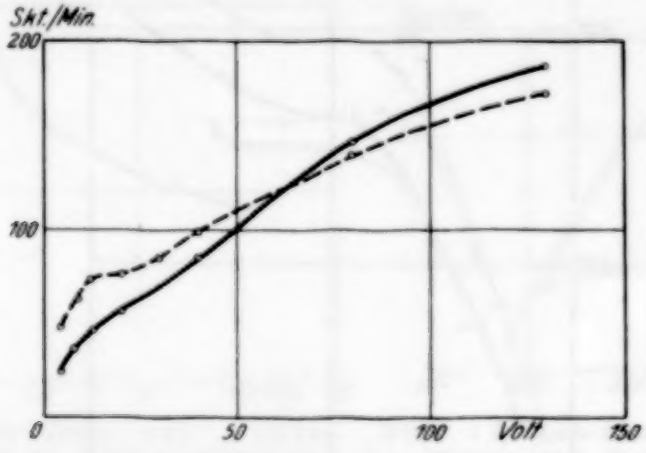


Fig. 5. CdJ_2. Sublimat (gealtert), 20°.
——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.
– – – – Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes + langwelligem Licht mit Wärmefilter ($CuSO_4$-Lösung).

niederen Spannungen und an Präparaten von $PbCl_2$ aus Lösung bei höheren Temperaturen (s. Fig. 7). 3c bei stark gealterten Präparaten aus Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die Fig. 3 gibt Beispiele für den Fall, daß das Maximum erhalten bleibt. Die Fig. 4 bringt Messungen am $PbCl_2$; nach Erreichung des Maximums nimmt bei weiterer Belichtung der Photoeffekt wieder ab. Die Präparate unterscheiden sich somit durch eine gewisse Trägheit in ihrer lichtelektrischen Wirkung; bei den einen wird das Maximum erst nach längerer Zeit, bei den anderen entweder augenblicklich erreicht oder nach einem zunächst trägheitslosen Anstieg in kurzer Zeit. Die Erscheinungen werden sehr verwickelt durch den Einfluß von Temperatur und Spannung. Für die Spannung zeigt dies Fig. 5, die mit einem gealterten Sublimat von CdJ_2 erhalten ist, und die Fig. 6, die mit einem ebenfalls gealterten Präparat CdJ_2 aus Lösung gewonnen ist. Der Einfluß der Temperatur auf diese Erscheinungen ergab sich besonders aus den Untersuchungen am $PbCl_2$ aus Lösung bei Temperaturen von 100 bis 300°.

Für diese Präparate war bei gewöhnlicher Temperatur das quantitative Ausmaß der Steigerung des Photoeffekts des Quarzquecksilberlichts durch langwelliges Licht bei dem gleichen Präparat und denselben Versuchsbedingungen außerordentlich verschieden, im allgemeinen klein. Fig. 4 und 7 bringen Beobachtungen an $PbCl_2$ aus Lösung bei 250° und — 10 Volt bzw. — 165 Volt. Bei niederen Spannungen zeigt sich eine Erscheinung, die der Tilgung bei der Phosphoreszenz entspricht.

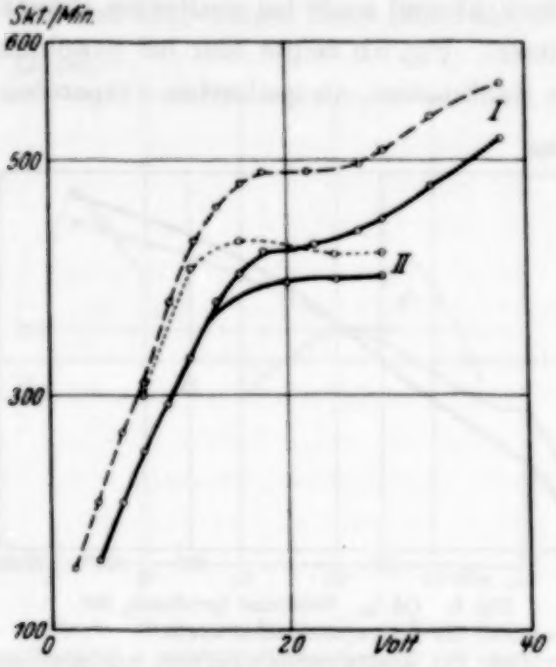


Fig. 6. CdJ_2 aus Lösung (gealtert), 20°.
I und II ——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.
I – – – – Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes + langwelligem Licht mit Wärmefilter ($CuSO_4$-Lösung).
II ····· Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes + langwelligem Licht ohne Wärmefilter.

Bei CdJ_2 wird bei niederen Spannungen und gewöhnlicher Temperatur sowohl bei den Präparaten aus Lösung als auch bei den Sublimaten der Photostrom durch langwelliges Licht stark erhöht. Nach etwa achtstündiger Vorbelichtung bei 0 Volt betrug bei einem Präparat aus Lösung die Erhöhung durch langwelliges Licht bei 0 Volt etwa 100%. Bei höheren Spannungen geht die Steigerung durch das langwellige Licht immer mehr zurück (Fig. 5). Schließlich findet sogar eine Verminderung statt. Der Schnittpunkt der beiden Kurven war nicht reproduzierbar, sondern war von der Vorgeschichte abhängig. Bei Präparaten aus Lösung, die noch nicht sehr lange vorbestrahlt sind, liegt dieser Schnittpunkt unter 10 Volt. Bei manchen Präparaten war bereits bei 2 Volt keine Wirkung des langwelligen Lichtes mehr festzustellen. Beim $PbCl_2$ waren diese Verhältnisse

insoweit modifiziert, als an diesem Salz bei höheren Temperaturen in dem untersuchten Spannungsbereich immer eine Wirkung des langwelligen Lichtes festgestellt wurde, die sogar bei — 165 Volt eine beträchtliche Höhe erreichte (Fig. 7). Eine genaue Erklärung der Erscheinungen wird sich erst geben lassen, wenn die Versuche mit monochromatischem Licht wiederholt worden sind. Versuche, die ich mit Farbenfilter anstellte (Schott), ergaben mit Sicherheit, daß sich bei Belichtung mit Quarzquecksilberlicht an den untersuchten Salzen ein Absorptionsgebiet im Sichtbaren ausbildet. Fig. 8 erläutert die Ergebnisse. Die Absorption der unbelichteten

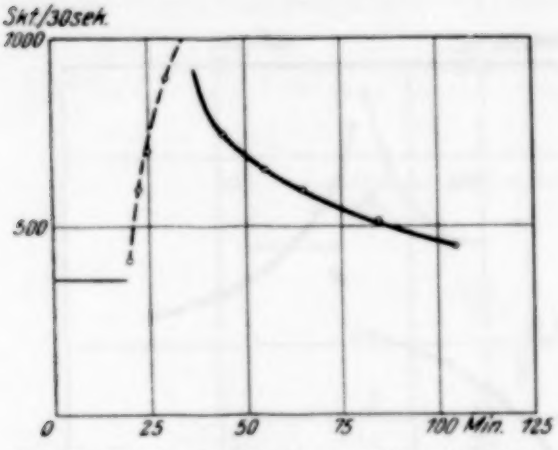


Fig. 7. $PbCl_2$ aus Lösung, + 250°, — 165 Volt. ——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes. - - - - Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes + langwelligem Licht (3000 bis 500 mμ).

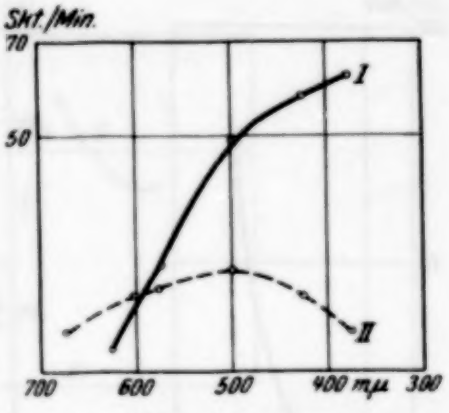


Fig. 8. I CdJ_2 aus Lösung. 20°. II $PbCl_2$ aus Lösung. 250°. Steigerung des Photoeffekts des Quarzquecksilberlichts durch langwelliges Licht.

und vorbelichteten Salze ist von Pohl und seinen Schülern untersucht*. Mit Uviolglasfiltern erhielt ich die Fig. 9.

Die Kurven haben nur qualitative Bedeutung. Immerhin geben sie einen Fingerzeig zur Erklärung der oben beschriebenen Erscheinungen. Durch die kurzwelligen Strahlen des Quarzquecksilberlichts erleidet das Salz eine Verfärbung erster Art, es wird infolgedessen empfindlich für sichtbares Licht, daher steigt der Photostrom beim Einschalten des langwelligen Lichtes. Die langwelligen Teile des Quarzquecksilberlichts und in noch höherem Maße das langwellige weiße Licht üben aber wie bei den Phosphoren eine auslöschende Wirkung aus. Es hängt somit von der Anzahl der schon vorhandenen Amikronen und dem Spektralbereich des absorbierten Lichtes ab, ob die auslöschende oder neubildende Wirkung größer ist bzw. ob sich beide das Gleichgewicht halten. Bei einer großen Anzahl von Amikronen wird sich das einer neuen Spannung entsprechende

* l. c. u. H. Fesefeld, ZS. f. Phys. **64**, 623, 741, 1930.

Gleichgewicht trägheitslos einstellen. Ist die Anzahl der Amikronen klein, so wird das langwellige Licht nur schwach absorbiert — die auslöschende Wirkung ist klein. Indem aber das Quecksilberlicht neue Amikronen schafft, steigt der Strom und erreicht erst nach einer gewissen Zeit das Gleichgewicht. Daß das Feld hierbei eine Rolle spielt, erklärt sich leicht, da durch ein starkes Feld die Elektronen sofort an die Oberfläche getrieben werden und sich infolgedessen nur wenig Amikronen bilden. Die größte Zahl von Amikronen muß sich hiernach bei 0 Volt bilden, wenn man von der Mitwirkung der Wärme und anderen Faktoren, welche die Verhältnisse

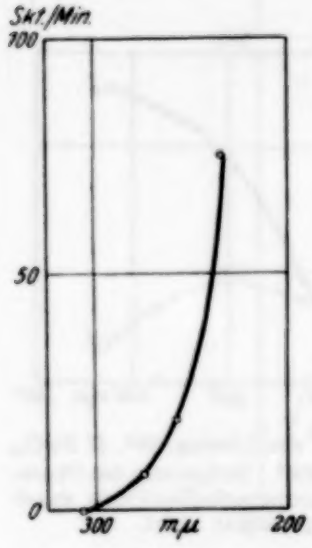


Fig. 9.
CdJ_2 aus Lösung. 20°. — 76 Volt.
——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes mit Uviolglasfiltern.

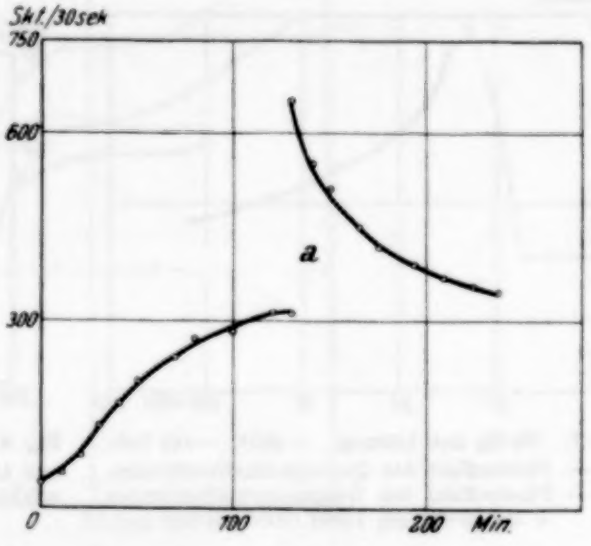


Fig. 10. $PbCl_2$ aus Lösung (vorher bei 120° 30 Minuten erwärmt). — 40 Volt. 20°.
a) Belichtung mit langwelligem Licht ohne Wärmefilter.
——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.

weiterhin modifizieren, absieht. Dies wurde am CdJ_2 bestätigt. Das Feld übt, wie es die Versuche auch zeigen, außerdem eine tilgende Wirkung aus (vgl. Fig. 5). Diese Vorstellungen werden durch die nachfolgenden Versuche gestützt.

§ 7. Erregung und Auslöschung der bestrahlten Salze durch langwelliges Licht. Bekanntlich können belichtete Phosphore zur stärkeren Lichtaussendung durch langwelliges Licht und Wärme gebracht werden. Beide Erscheinungen können auch an den Salzen mittels des äußeren lichtelektrischen Effektes beobachtet werden. In Fig. 10 zeigt $PbCl_2$ aus Lösung — es handelt sich um ein frisches Präparat, das vor dem Versuch getrocknet und dann in der Zelle noch 30 Minuten auf 120° erhitzt worden war — noch den für starke Gitterstörungen normalen Anstieg (Kurve 1).

Nachdem das Präparat 30 Minuten mit langwelligem Licht bestrahlt war (a), ist seine lichtelektrische Empfindlichkeit auf über 100% gesteigert. Sie fällt aber bei Belichtung mit Quarzquecksilberlicht schnell und zeigt schließlich den der Kurve 1 entsprechenden Endwert (Kurve 2). Diese Erscheinung ist besonders ausgeprägt, wenn während der Einwirkung des langwelligen Lichtes ein negatives Potential am Salz liegt, welches die Elektronen zur Oberfläche treibt.

Fig. 11, I mit einem sublimierten CdJ_2 zeigt das gleiche. Dieser Effekt ist proportional der Lichtstärke des ultravioletten Lichtes, wie aus 11, II

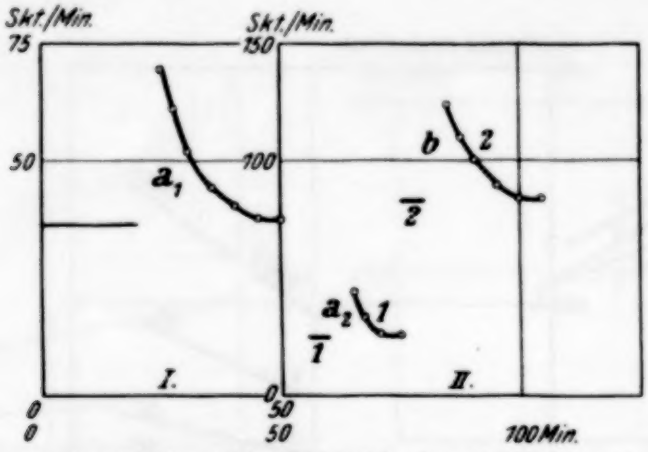


Fig. 11. CdJ_2 Sublimat (gealtert). 26°. I — 10 Volt, II — 176 Volt.
——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.
a_1) 5 Minuten Belichtung mit langwelligem Licht ohne Wärmefilter.
a_2) und b) 5 Minuten Belichtung mit langwelligem Licht ohne Wärmefilter (2800 bis 625 mμ).
II_1 Belichtung mit Quarzquecksilberlicht (Lichtstärke 180 willkürliche Einheiten).
II_2 Belichtung mit Quarzquecksilberlicht (Lichtstärke 360 willkürliche Einheiten).

hervorgeht. In beiden Fällen kann es sich nicht um eine Dunkelerholung handeln. Aus *diesen Versuchen geht somit hervor, daß durch kurzes Bestrahlen mit langwelligem Licht die vorher mit Quarzquecksilberlicht bestrahlten Salze empfindlicher werden.*

Nicht so eindeutig sind die Resultate, die man erhält, wenn man die Salze erhitzt und darauf nach der Abkühlung auf die Emission untersucht. Es tritt hierbei immer eine sehr starke Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit ein; beispielsweise gab CdJ_2 aus Lösung etwa 300 Skt. in 30 Sekunden. Eine 10 Minuten dauernde Erwärmung auf 80° war ohne Einfluß, als darauf das Salz 10 Minuten auf 120° erhitzt war, sank der Photostrom auf unter 100 Skt. Dabei wird die Wirkung des langwelligen + ultravioletten Lichtes stärker beeinflußt, als die des ultravioletten Lichtes allein. Diese Erscheinung erklärt sich durch die auslöschende Wirkung

der Wärme auf Phosphore bzw. durch die Tatsache, daß durch Wärme die Verfärbung erster Art zum Verschwinden gebracht werden kann. Ähnliche Erscheinungen traten auch bei anderen Salzen auf. Aber die Empfindlichkeit stieg nachher niemals auf den Endwert, sondern blieb stets kleiner, ein Beweis, daß eine dauernde Veränderung mit dem Salz vor sich gegangen war. Diese folgt schon aus dem Befund von J. Werner (l. c.), daß die Salze bei langandauernder Erwärmung infolge des Austreibens des Wassers unempfindlicher werden.

§ 8. Änderung des Photoeffekts durch Veränderung der Lichtstärke bei gleichbleibendem Felde. Die lichtelektrischen Effekte des Quarzlichtes und

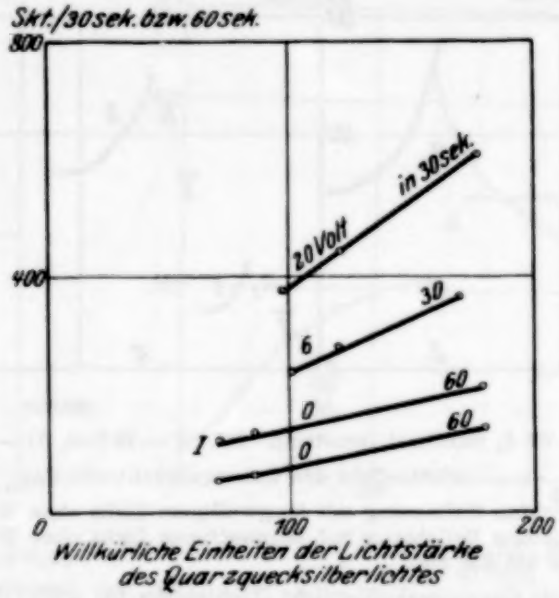


Fig. 12. CdJ_2 aus Lösung („frisch"). 20°.
——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.
I ——— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes mit langwelligem Licht + Wärmefilter.

des Quarz + langwelligen Lichtes steigen innerhalb des untersuchten Intensitätsbereichs beinahe proportional der Lichtstärke. Die Messungen beziehen sich allerdings nur auf die Intensität des auffallenden und nicht auf das absorbierte Licht, welches für den lichtelektrischen Effekt allein maßgebend ist. Dazu kommt, daß nicht die Wirkung eines einzelnen Spektralbereichs untersucht worden ist, was bei der Verschiedenheit der Wirkung des kurz- und des langwelligen Lichtes unbedingt erforderlich gewesen wäre. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß der Photostrom, wie nachher gezeigt werden wird, auch in bezug auf die Lichtintensität von der Vorgeschichte abhängt, d. h. daß er verschieden ausfällt, je nachdem man von kleineren zu größeren Lichtintensitäten übergeht und umgekehrt. Unter diesen

Umständen ist es nicht verwunderlich, daß die Kurven, welche die Beziehung zwischen Photostrom und Lichtintensität darstellen, nicht durch den Nullpunkt gehen. Die Fig. 12 und 13 zeigen den Einfluß des Lichtes bei verschiedenen Feldstärken.

Fig. 12 gibt auch den Einfluß von gleichzeitig wirkenden langwelligen Strahlen wieder. Man erkennt daraus, daß auch die *Steigerung des Photostroms bei gleichzeitig wirkendem langwelligem Licht proportional der Intensität des Quarzquecksilberlichts ist.* Es ist bereits erwähnt, daß die Intensität des Photostroms von der Vorgeschichte abhängt, d. h. daß man verschiedene Werte für den lichtelektrischen Effekt bekommt, je nachdem man von

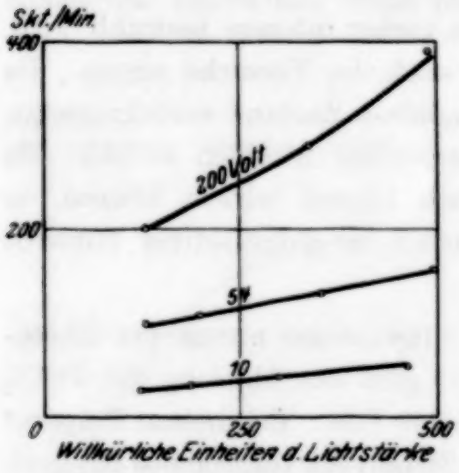


Fig. 13. CdJ_2. Sublimat. 20°.
—— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.

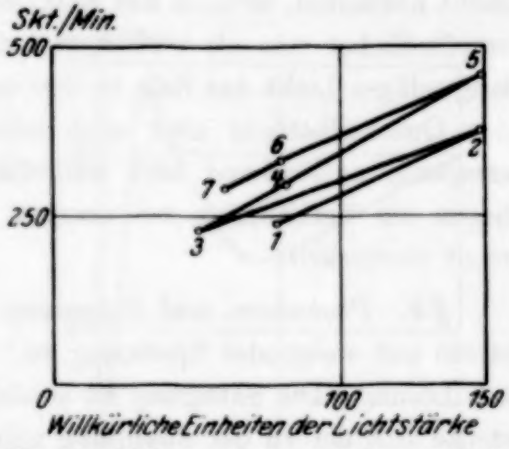


Fig. 14. CdJ_2 aus Lösung (20°, — 10 Volt).
—— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.
(Messungen in der Reihenfolge der Zahlen).

kleineren zu größeren Intensitäten übergeht oder umgekehrt. Die Fig. 14 gibt ein Beispiel hierfür. Das Präparat, aus Lösung gewonnen, enthielt sehr viele Lockerstellen und stellte sich auf die verschiedenen Spannungen sofort trägheitslos ein*.

Auf Lichtintensitätsänderungen war es dagegen träge. Man erhält z. B. zu Beginn der Belichtung 250 Skt. und, nachdem das Präparat stärker belichtet war, bei derselben Lichtintensität 350 Skt. Es beweist dieser Befund, daß auch bei der Untersuchung des *äußeren lichtelektrischen Effektes die Forderungen, welche Gudden und Pohl für den inneren lichtelektrischen*

* In dem Begriff träge kann der gesamte Erscheinungskomplex zusammengefaßt werden, der charakterisiert ist als Veränderung des Salzes durch Belichtung, Feld und Erwärmung. Dieser ist von sehr verwickelter Natur. Bei dem Zustandekommen der Trägheitserscheinungen wirken diejenigen Veränderungen mit, die nicht augenblicklich abklingen. Das Abklingen kann durch Feld, langwellige Belichtung und starke Erwärmung beschleunigt werden.

Effekt aufgestellt haben, nämlich kleine Lichtstärke und möglichst kurze Belichtungsdauer, erfüllt sein müssen, wenn klare Verhältnisse für die Untersuchung geschaffen werden sollen. Für die Erklärung der in diesem Abschnitt mitgeteilten Erscheinungen ist zu beachten, daß das Gesetz, daß die Intensität des Photostroms direkt proportional der Lichtintensität ist, bei Metallen, bei denen die Vorgeschichte keine Rolle spielt, innerhalb eines sehr großen Intervalls bestätigt worden ist. Dasselbe Gesetz gilt auch für die Intensität des Fluoreszenzlichts*. Da die Zahl der abgespaltenen Elektronen mit der Lichtstärke zunimmt, so muß auch der Photostrom mit der Lichtintensität wachsen, da andererseits die Elektronen bei ihrer Wanderung neue Störungsstellen bilden, an denen sich neue Elektronen leicht abspalten, so muß das Salz, wenn es vorher intensiv bestrahlt wird, empfindlicher sein als vorher, wie das ja auch die Versuche zeigen. Da langwelliges Licht das Salz in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt, das Quecksilberlicht aber auch schon langwellige Strahlen enthält, die erregend, auslöschend und schließlich auch tilgend wirken können, so liegen die Verhältnisse bei unseren Versuchen in quantitativer Hinsicht recht verwickelt.

§ 9. Photostrom und Spannung. Im allgemeinen nimmt der Photostrom mit steigender Spannung zu. Fig. 15 gibt eine Messung mit $PbCl_2$ aus Lösung. Die Sättigung ist erreicht bei 340 Volt. Bei diesem Präparat stellte sich der zu der Spannung gehörige Stromwert trägheitslos ein (vgl. Fig. 3c). Ganz ähnlich war der Verlauf bei CdJ_2 aus Lösung und auch bei den sublimierten CdJ_2. Nur zeigte sich bei letzterem wiederum die von J. Werner bereits beschriebene Bedeutung der Vorgeschichte. Wurden die Messungen durch Übergang von höheren zu niederen Spannungen durchgeführt, so waren die Photoströme kleiner als die auf dem umgekehrten Wege erhaltenen. Im Laufe der Zeit trat Erholung ein. Da diese aber bei gealterten Präparaten viel langsamer erfolgt als bei den frischen, so könnte ihr Grund, wenigstens zum Teil, auch in Veränderungen der Salze gesucht werden, die sich bei den Salzen durch Wirkung von Belichtung und Feld ausbilden und die bei den gealterten Präparaten langsamer abklingen als bei frischen. Eigenartig ist der Verlauf der Kurve bei kleinen Spannungen: anfangs ein Steigen bei wachsendem Potential, danach ein Fallen und schließlich wieder dauerndes Steigen. Bei den Sublimaten und scharf getrockneten Präparaten konnte dieser Buckel nicht festgestellt werden. Die Photoströme waren bei niedrigen Spannungen bei diesen Präparaten

* O. Knoblauch, Wied. Ann. **54**, 198, 1895.

sehr klein. Bei den viel empfindlicheren Präparaten aus Lösung trat die Erscheinung immer sehr ausgeprägt auf, wie die Fig. 16 zeigt (vgl. auch Fig. 1).

Dieser Effekt steht mit einem anderen in Beziehung. Geht man nämlich von niederen zu höheren Spannungen, so stellt sich der stationäre Wert des Photostroms im allgemeinen augenblicklich bei diesen Präparaten ein. Dieses ist aber nicht mehr der Fall, wenn man von höheren Spannungen auf niedere Spannungen in der Nähe des Buckels übergeht. Jenseits des Buckels war der Photostrom stets zu klein und das Salz erreichte erst allmählich den zu der Spannung gehörenden Endwert. Ebenso trat ein Abfall der Kurve ein, wenn man von niederen Spannungen zu höheren

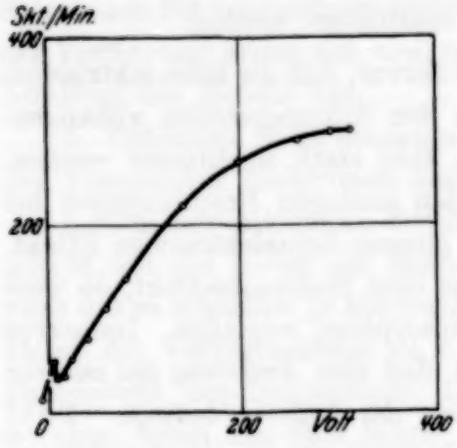


Fig. 15. $PbCl_2$ aus Lösung. 20°.
—— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.

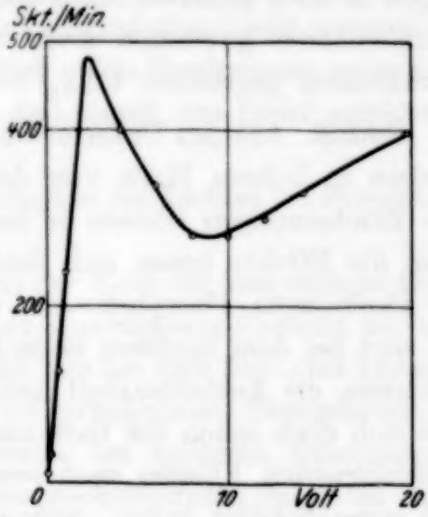


Fig. 16. $PbCl_2$ aus Lösung. 20°.
—— Photoeffekt des Quarzquecksilberlichtes.

ging (siehe Fig. 1). Es läßt sich dies kaum anders erklären, als durch die Annahme, daß der Strom eine tilgende Wirkung ausübt. Wie schon dargelegt, nehme ich an, daß die vom Licht ausgelösten Elektronen ins Innere wandern, dort neue Lockerstellen bilden und so das Salz empfindlicher machen. Wird die Spannung größer, so wird die Zahl der aus der Oberfläche emittierten Elektronen größer, aber wegen der größeren Gegenspannung dringen nicht sehr viele ins Innere. Die Zahl der Lockerstellen wird somit kleiner und damit auch die Empfindlichkeit des Salzes kleiner. Bei höheren Spannungen überwiegt die Zahl der aus der Oberfläche emittierten Elektronen und der Photostrom nimmt wieder zu.

Offenbar muß, wenn die Elektronen bei höheren Spannungen nicht so tief ins Innere dringen, die Zahl der neutralisierten Metallionen — der Metallamikronen — abnehmen. Infolgedessen muß auch der Einfluß des

langwelligen Lichtes bei hohen Potentialen kleiner werden. Daß dies der Fall ist, zeigt Fig. 5. Hierbei soll noch besonders mitgeteilt werden, daß die Spannung, bei der die Wirkung des langwelligen Lichtes verschwand — Schnittpunkt der beiden Kurven in Fig. 5 —, eine steigende Tendenz mit dem Alter des Präparats zeigte. Bei frischeren Präparaten aus Lösung verschwand diese Wirkung bereits bei 2 Volt. In Fig. 5, die sich auf ein gealtertes CdJ_2-Sublimat bezieht, vermag das langwellige Licht bei hohen Potentialen den durch das kurzwellige Licht hervorgerufenen Strom zu erniedrigen. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der tilgenden Wirkung des langwelligen Lichtes. Die Spannung spielt demnach bei den lichtelektrischen Untersuchungen eine erhebliche Rolle. Das zeigen in noch höherem Maße die Fig. 4 und 7, die mit $PbCl_2$ bei höheren Temperaturen gewonnen sind, wo durch die höhere Temperatur die Verhältnisse gegenüber CdJ_2 bedeutend modifiziert werden.

Schluß. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die lichtelektrischen Ströme in hohem Maße von der Anzahl der Störungsstellen abhängen. Die Erscheinungen können je nach deren Zahl stark modifiziert werden. Aber die Effekte lassen sich deuten aus den analogen Erscheinungen bei der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und dem inneren lichtelektrischen Effekt. Sie sind bei dem letzteren einfacher als bei dem Hallwachseffekt, da zwei Faktoren, die Austrittsarbeit und die Gasadsorption, wegfallen. Immerhin läßt sich doch schon der Satz aussprechen, daß *eine Änderung des inneren lichtelektrischen Effektes auch eine Änderung des äußeren bedingt.* Pohl und seine Schüler haben, worauf schon hingewiesen ist, in den letzten Jahren die Lichtabsorption der Salze untersucht. Ein eingehender Vergleich dieser Untersuchungen und der Erscheinungen der Phosphoreszenz und der inneren lichtelektrischen Leitfähigkeit mit den von mir beobachteten Erscheinungen an Salzen soll an anderer Stelle geschehen. Dabei wird sich für manche Beobachtung, die hier nicht mitgeteilt ist, auch noch eine Deutung ergeben.

Ergebnisse.

1. Belichtet man das sublimierte CdJ_2 oder scharf getrocknetes CdJ_2 und $PbCl_2$ aus Lösung usw., so erhält man, wie bereits J. Werner gefunden, stets eine zeitliche Abnahme des Photoeffekts; bei den aus Lösung gewonnenen nicht stark getrockneten Präparaten ist dagegen die Kurve steigend und erreicht erst nach längerer Zeit ihren konstanten Endwert. Bei den ersteren ist eine gewisse Trägheit im photoelektrischen Verhalten vorhanden, bei den letzteren nicht (allerdings zeigt sich an diesen auch

eine gewisse Trägheit bei niederen Spannungen und bei Veränderung der Lichtstärke). Die Empfindlichkeit der Präparate aus Lösung ist stets unverhältnismäßig viel größer als die der Sublimate.

2. Ist der stationäre Endwert bei den aus Lösung gewonnenen Präparaten einmal erreicht, so stellen sich die zu den höheren bzw. niederen Spannungen gehörenden Endwerte beinahe trägheitslos bei Veränderung der Spannung ein.

3. Trocknet man die Präparate zu 2. stark, so gleicht ihr Verhalten dem der Sublimate, die Einstellung auf den Endwert erfordert Zeit und ist der Anfangsstrom dann stark davon abhängig, ob man von höheren zu niederen Spannungen geht oder umgekehrt.

4. Die Salze zeigen im Anfang keine Spur eines Photoeffekts bei Bestrahlung mit langwelligem Licht. Durch ultraviolettes Licht werden die Salze auch für langwelliges Licht empfindlich. Die Erscheinung entspricht der Verfärbung erster Art und rührt von dem durch das Licht gebildeten Amikron des Metalls her.

5. Belichtete Salze senden nach Ausschalten des Lichtes bei Steigerung der Temperatur Elektronen aus.

6. Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Salze für langwelliges Licht nimmt mit der Dauer der Bestrahlung mit Quarzquecksilberlicht zu, und zwar um so schneller, je kleiner das Feld ist, das am Salz liegt; bei kürzerer Dauer der Vorbestrahlung verschwindet bei gewöhnlicher Temperatur der Photoeffekt des langwelligen Lichtes bereits bei niederen Spannungen, ist aber, wenn das Salz länger mit Quarzquecksilberlicht belichtet wird, auch bei höheren Spannungen vorhanden.

7. Bei gleichzeitiger Wirkung von kurz- und langwelligem Licht kann man durchweg zwei Typen von Kurven unterscheiden. Der lichtelektrische Effekt steigt nach Einschaltung des langwelligen Lichtes träge an und erreicht ein Maximum nach längerer oder kürzerer Zeit, das erhalten bleibt oder auch im Laufe der Zeit abfallen kann. Bei gealterten Sublimaten und Präparaten aus Lösung steigt der Photostrom nach Einschalten des langwelligen Lichtes sofort trägheitslos auf ein Maximum oder aber er erreicht trägheitslos einen gewissen Wert und steigt dann in kurzer Zeit zum Maximum auf. Übergänge zwischen diesen Typen können durch Änderung der Versuchsbedingungen erhalten werden (vor allem durch Änderung von Temperatur und Spannung).

8. Durch kurzes Belichten mit langwelligem Licht können die vorher belichteten Salze empfindlicher werden. Die Erscheinung ist analog der Phosphoreszenz.

9. Der lichtelektrische Effekt des Quarzlichtes und des Quarz- + langwelligen Lichtes zusammen steigen innerhalb des untersuchten Intensitätsbereichs beinahe proportional der Lichtstärke. Auch die Steigerung des Photostroms durch gleichzeitig wirkendes langwelliges Licht ist proportional der Intensität des langwelligen Lichtes. Beim Wechsel der Intensität des Quarzlichtes zeigen sich stärkere Wirkungen der Vorgeschichte auch bei den Präparaten aus Lösung, die für einen Spannungswechsel keinen oder doch nur geringen Einfluß der Vorgeschichte zeigten.

10. Auch bei der Untersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes muß die Forderung, welche Gudden und Pohl für den inneren lichtelektrischen Effekt aufgestellt haben, nämlich kleine Lichtstärke und möglichst kurze Belichtungsdauer, erfüllt sein. Die Zurückversetzung eines Präparats in den Ausgangszustand ist bei dem äußeren lichtelektrischen Effekt wegen der Mitwirkung der Gase schwieriger festzustellen und durchzuführen als bei dem inneren lichtelektrischen Effekt. Vielleicht können Versuche am $PbCl_2$ bei höheren Temperaturen die Erscheinungen des äußeren lichtelektrischen Effektes weiter klären (bei diesem Salz überlagern sich die Gebiete der Eigenabsorption und der Verfärbung erster Art nicht).

11. Die Sättigung des Photostroms liegt bei CdJ_2 und $PbCl_2$ bei etwa 340 Volt.

12. Bei den Präparaten aus Lösung hat die Stromspannungskurve zwischen 4 und 20 Volt ein deutlich ausgeprägtes Minimum, dem bei etwa 2 bis 4 Volt ein Maximum vorangeht. Bei den Sublimaten konnte diese Erscheinung nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

13. Die Erscheinungen sind vielfach analog denen, welche bei der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und dem inneren lichtelektrischen Effekt auftreten, und es ergibt sich als allgemeiner Satz, daß eine Änderung des inneren lichtelektrischen Effektes auch eine Änderung des äußeren bedingt.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt danke ich für das dauernde Interesse und die tätige Förderung, der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung von Apparaten, und Herrn J. Werner für die ersten Orientierungen zur Benutzung der Apparatur.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität, 1. Dezember 1930.

Über die photoelektrische Sensibilisierung von Kalium mittels Schwefel, Selen und Tellur.

Von **Werner Kluge** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1930.)

Es werden Versuche mitgeteilt, die zeigen, daß durch die Einwirkung von Schwefel-, Selen- bzw. Tellurdämpfen in geeigneter Menge die spektrale photoelektrische Wirkung des Kaliums erhöht wird. Jede der drei Substanzen ruft ein bestimmtes selektives Maximum hervor.

1. Einleitung. Der selektive photoelektrische Effekt kann bei Kalium durch die Einwirkung eines Gases hervorgerufen werden. Er ist gebunden an das Vorhandensein einer senkrecht zur Oberfläche wirkenden Komponente des elektrischen Lichtvektors. Der normale photoelektrische Effekt stellt sich, wie Fleischer*) zeigen konnte, sowohl für senkrecht als auch für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht, erst bei äußerster Entgasung des Kaliums ein. Läßt man nach Elster und Geitel** eine leuchtende Glimmentladung im Wasserstoffgas auf reines Kalium einwirken, so bildet sich ein ausgeprägter selektiver Effekt aus, dessen Maximum bei 436 mμ liegt. Nach einer Anschauung von Gudden und Pohl***, die aus Versuchen an Grenzschichten hergeleitet wird, tritt der selektive Effekt dann besonders stark in Erscheinung, wenn das Kalium in Form kleinster Teilchen in einer Oberflächenschicht suspendiert ist. Diese Anschauung hat nach Versuchen von Kluge und Rupp**** durch Strukturanalyse hydrierter Kaliumoberflächen mittels Elektroneninterferenzen durch Reflexion an der lichtempfindlichen Oberfläche eine direkte experimentelle Stütze gefunden. Auch die Einwirkung von Sauerstoff auf reines Kalium führt zu einem selektiven Effekt, welcher von Wiedmann† und Fleischer†† bei 313 mμ, von Pohl und Pringsheim††† bei 405 mμ, gemessen wurde.

Schreibt man die selektive Wirkung den kleinsten Kaliumteilchen zu, so zeigt der Umstand, daß bei Einwirkung von Wasserstoff der selektive Effekt bei 436 mμ liegt, bei Einwirkung von Sauerstoff jedoch bei 313 mμ,

* R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 75, 1927.
** J. Elster u. H. Geitel, Phys. ZS. **11**, 257, 1910.
*** B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 1925.
**** W. Kluge u. E. Rupp (erscheint in Phys. ZS.).
† G. Wiedmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 333, 1916.
†† R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 243, 1927.
††† R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 625, 1913.

daß für die jeweilige spektrale Lage des Maximums das einwirkende Gas mitverantwortlich zu machen ist.

Versuche von Olpin* zeigen, daß auch andere Substanzen, nachdem sie in Dampfform übergeführt sind, geeignet sind, an Alkalimetallen selektive Photoeffekte hervorzurufen. Er untersuchte die Einwirkung von Wasserdampf, Schwefeldampf, Tellurdampf, Phosphordampf, Luft, sowie verschiedener organischer Verbindungen auf Kalium und Natrium und beobachtete bei geeigneter Dosierung von den reinen Metallen ausgehend, eine Steigerung der photoelektrischen Empfindlichkeit. An allen derartig sensibilisierten Oberflächen findet er eine mehr oder weniger stark ausgeprägte selektive Wirkung.

Die vorliegende Untersuchung soll über Versuche berichten, welche die Sensibilisierung des Kaliums mittels Schwefels, Selen und Tellur zum Gegenstand haben und bereits im September 1929 bzw. Januar 1930 unabhängig von den Erfahrungen Olpins zur Ausführung gelangten. Neu in der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von Selendampf auf den äußeren Photoeffekt des Kaliums. Ferner bringt sie Angaben über die absolute Elektronenausbeute der sensibilisierten Schichten. Die gesamten Versuche gingen von dem Gedanken aus, festzustellen, ob, nachdem durch die Einwirkung des Sauerstoffs eine Erhöhung der spektralen Empfindlichkeit mit gleichzeitiger selektiver Wirkung bekannt war, eine solche auch durch sauerstoffähnliche Elemente, wie Schwefel, Selen und Tellur, erzielt werden konnte. Vermutet wurde dabei eine Verschiebung der gesamten Empfindlichkeit in das rote Spektralgebiet. Es gelangten zunächst die chemisch reinen Elemente im handelsüblichen Sinne zur Anwendung. In einem weiteren Versuch wurden diese Stoffe einer Zwischenbehandlung im Hochvakuum unterworfen und dann erst zur Sensibilisierung verwendet.

2. Versuchszellen und Meßmethode. Die für die Versuche verwendeten Zellen sind in Fig. 1 und 3 dargestellt. Die nähere Beschreibung der Zellen sowie die Bildung der lichtempfindlichen Schicht folgen im nächsten Absatz. Die Messung der spektralen Empfindlichkeit wird im Bereiche von 400 bis 600 mμ durch Vergleich mit einer spektral geeichten Photozelle vorgenommen. Sie erfolgt so, daß eine konstant bleibende durch Doppelzerlegung gewonnene monochromatische Lichtenergie nacheinander auf die zu untersuchende und auf die geeichte Photozelle** fällt. Dies geschieht mittels eines Umlenkprismas. Die Photoströme werden mit

* A. R. Olpin, Phys. Rev. **36**, 251, 1930.

** Für die Eichung sei auch an dieser Stelle Herrn Suhrmann, Breslau verbindlichst gedankt.

Hilfe eines Saitenelektrometers gemessen und sind auf auffallende Lichtenergie bezogen.

3. Versuchsdurchführung und Ergebnisse. Für die ersten Versuche wurden die in Fig. 1 dargestellten Zellen verwendet. Es sind linsenförmige Glaskörper mit ringförmiger Anode. Die eine Innenseite der Zelle ist nach dem chemischen Ausscheideverfahren versilbert. Während des Pumpprozesses befindet sich die Zelle mehrere Stunden in einem Ausheizofen von etwa 400° C, um Feuchtigkeitsreste aus der Zelle zu entfernen. Hierauf wird sorgfältig getrocknete Luft eingelassen und eine Kaliumampulle in die Destilliervorlage sowie etwas sensibilisierende Substanz in ein seitliches Röhrchen gebracht (s. Fig. 1). Nach Wiedererreichung bestmöglichen Vakuums wird das Kalium aus der Ampulle herausgeschmolzen und allmählich durch den Pumpstutzen in die Zelle hereindestilliert. Während der Bildung der kompakten Kaliumschicht wird darauf geachtet, daß sich die sensibilisierende Substanz nicht miterwärmt und einen zu hohen Dampfdruck ausübt. Das in der Ampulle befindliche Kalium ist bereits in einer gesonderten Hochvakuumapparatur durchdestilliert und weitgehend entgast. Nach Fertigstellung und Erkaltung der Kaliumoberfläche wird an die Zelle eine Spannung gelegt, die hinreichend groß ist, um Sättigungsströme zu erhalten, und ein Galvanometer in den Stromkreis geschaltet. Die Belichtung der Photozelle wird so groß bemessen, daß man am Galvanometer einen bequem ablesbaren Ausschlag erhält. Nunmehr erfolgte die Sensibilisierung einer derartigen Zelle mit Schwefel. Dazu wurde Schwefelblume verwendet. Bei Überführung dieser Substanz in den dampfförmigen Zustand wurde gleichzeitig ein Anstieg des photoelektrischen Elektronenstromes beobachtet. Dieser steigt, sofern die Schwefeldampfbildung nicht zu heftig erfolgt, allmählich an und fällt dann bei fortgesetzter Einwirkung des Dampfes rasch wieder ab. Das Maximum der Emission wird offenbar dann erreicht, wenn die bindenden Kräfte eines Teiles der Kaliumoberflächenelemente durch die aufgebrachte Substanz abgesättigt werden*. Ein weiteres Aufbringen läßt nach und nach eine dielektrische Schicht

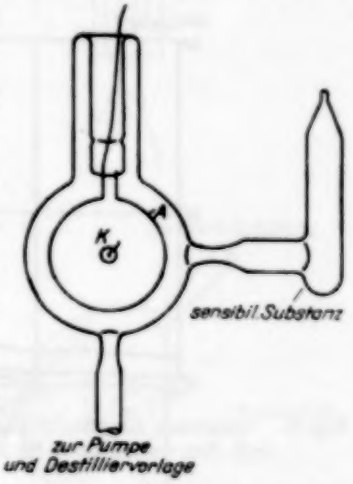


Fig. 1.
Zelle für photoelektrische Sensibilisierungsversuche.

* Die Bindungsreaktion erfolgt unter normalen Bedingungen z. B. zwischen Kalium und Tellur explosionsartig.

entstehen, die die Elektronenemission wieder herabsetzt und schließlich völlig verhindert. Die Elektronen bleiben dann im reinen Schwefel stecken. Die Kaliumoberflächen, an denen die eben beschriebene Sensibilisierung vorgenommen wird, nehmen eine bunte Verfärbung an. Die Farberscheinung ist meist von der Blickrichtung abhängig. Die Untersuchung im spektral zerlegten Licht ergibt die in Fig. 2 gezeichnete Kurve *S*. Es stellt sich ein selektiver Effekt ein mit dem Maximum bei etwa 410 mμ. Die rote Grenze ist weit in das rote Spektralgebiet hin verschoben und im vorliegenden Falle der Messung nicht mehr zugänglich. Möglicherweise stellt sich noch ein zweites, wenn auch weniger ausgeprägtes Maximum in diesem Gebiete ein.

Die Sensibilisierung von Kaliumoberflächen mittels Selendampf geschieht in der gleichen Weise wie oben beschrieben. Dazu wurde das handelsübliche amorphe Selen verwendet. Auch hier konnte mit dem Einsetzen

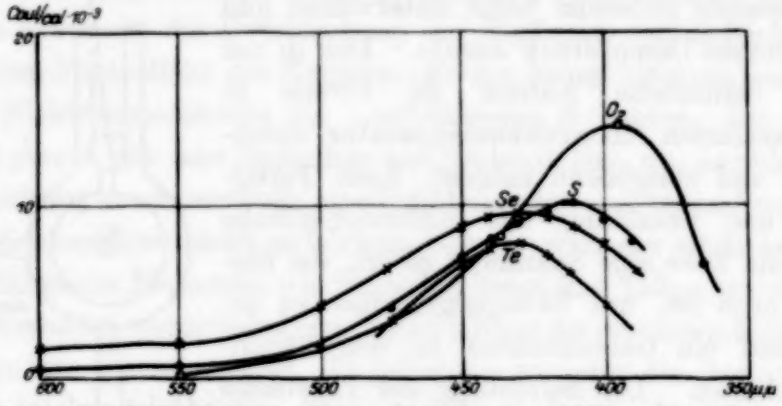


Fig. 2. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung an Kalium, sensibilisiert mit O_2 (nach Pohl); mit Schwefelblume S; mit amorphem Selen Se; mit kristallinischem Tellur Te.

erhöhter photoelektrischer Elektronenemissionen eine Verfärbung der Oberfläche beobachtet werden. Die Untersuchung im spektral zerlegten Licht ergibt Kurve Se (Fig. 2) mit einem selektiven Maximum bei etwa 430 mμ. Die rote Grenze ist dem reinen Kalium gegenüber weit verschoben und schließt auch hier die Möglichkeit eines zweiten Maximums im roten Spektralbereich nicht aus.

Eine Sensibilisierung von Kaliumoberflächen mit handelsüblichem Tellur führte bei wieder gleichem Verfahren zu einer Schicht mit einer spektralen Empfindlichkeitsverteilung, die durch die Kurve Te (Fig. 2) gekennzeichnet ist. Das selektive Maximum liegt bei etwa 435 mμ. Auch hier verfärbte sich die Oberfläche.

Für die Gesamtempfindlichkeit der Oberfläche sowie für die Lage der selektiven Maxima wird der Reinheitsgrad der senbilisierenden Substanzen

eine Rolle spielen. Erfahrungsgemäß vermögen Wasserdampfspuren die rote Grenze bis zu 1000 mμ zu verschieben, wenn diese Veränderung auch nicht von Dauer ist*. Es war nun zu vermuten, daß die hier nicht meßbare rote Grenze durch Einwirkung von Wasserdampfspuren verursacht war. Schwefelblume kann beispielsweise adsorbiertes Wasser enthalten. Aus diesem Grunde wurden noch Versuche angestellt, bei denen die sensibilisierenden Substanzen in einer gesonderten Apparatur im Hochvakuum durchdestilliert werden konnten. Man erhält dann aus kristallinem Schwefel die undurchsichtige amorphe Modifikation, aus dem amorphen Selen die metallische graue Modifikation. Das handelsübliche kristallinische Tellur wird ebenfalls in die metallische Modifikation übergeführt. Für die photoelektrische Wirkung auf die Kaliumoberfläche wird es gleichgültig sein, aus welcher Modifikation heraus die sensibilisierende Substanz in die Dampfform übergeführt wird. Die für diese Versuche ausgebildeten Zellen sind in Fig. 3 im Seiten- und Grundriß wiedergegeben. Als Auflagemetall für das Kalium wird Silber verwendet, welches vor der Schichtbildung im Hochvakuum auf die Zellenwand aufgedampft wird. Zu diesem Zwecke befindet sich ein Silbertröpfchen in der Mitte einer galvanisch heizbaren Wolframspirale, die von einer seitlich geöffneten Glashaube umgeben ist. Die Silberdampfstrahlen werden damit nur auf die Stelle der Zelle gerichtet, die später die lichtempfindliche Schicht tragen soll. Die Wolframspirale dient später mit den Zuführungen zusammen als photoelektrische Anode. Die Vorderwandung der Zelle ist plan ausgebildet. Der eine seitliche Arm dient als Pumpstutzen und zum Eindestillieren des Kaliums; durch den zweiten seitlichen Arm tritt der sensibilisierende Dampf ein. Beide Arme sind schräg angeordnet, damit sich die einströmenden Dämpfe vorwiegend unmittelbar auf die gewünschte Stelle niederschlagen. Die Aus-

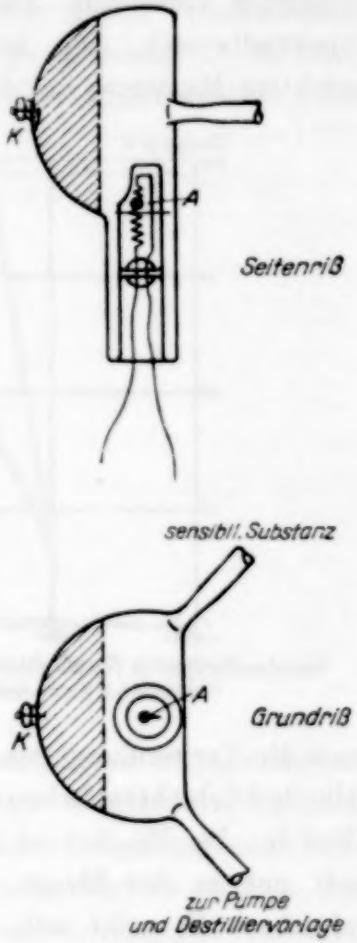


Fig. 3.
Zelle für photoelektrische Sensibilisierungsversuche mit Anordnung zur Bildung der Auflagemetallschicht im Vakuum.

* Siehe B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 126; Berlin, Verlag J. Springer, 1928.

heizung der Versuchszellen sowie das Einbringen des Alkalimetalls und der sensibilisierenden Substanzen, ferner die Schichtbildung erfolgt in der gleichen Weise wie oben beschrieben. Es zeigte sich auch hier, daß mit steigender photoelektrischer Elektronenemission eine bunte Verfärbung parallel ging. Die Farberscheinung ist auch hier häufig von der Blickrichtung abhängig. Die spektrale Untersuchung dieser Zellen hat nun ergeben, daß sich der selektive Effekt schärfer ausprägt als bei den vorhergehenden Versuchen. Die absoluten Ausbeuten sind, besonders im blauen Spektralbereich, sehr hoch. Das Aufbringen von Schwefel ergab das selektive Maximum bei 412 mμ, das von Selen ein Maximum bei 425 mμ,

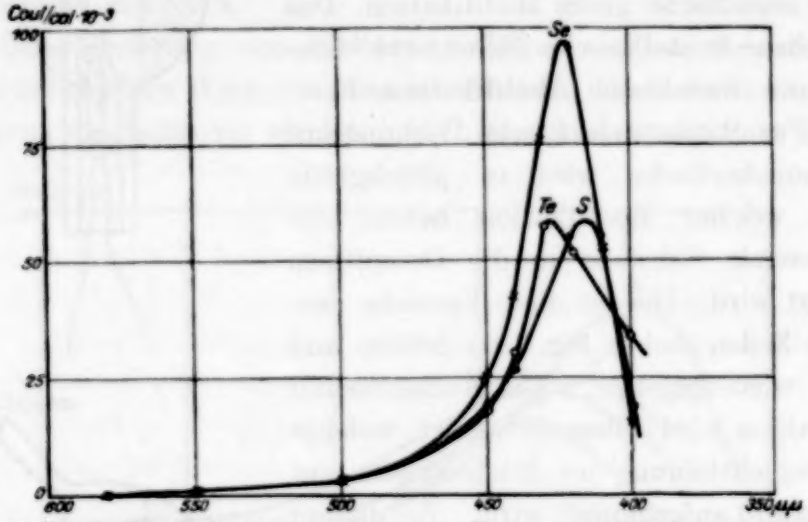


Fig. 4. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung an Kalium, sensibilisiert mit destilliertem Schwefel S; mit destilliertem Selen Se: mit destilliertem Tellur Te.

und die Verwendung von Tellur führte zu einem Maximum bei 430 mμ. Alle drei Schichten haben eine annähernd gleiche rote Grenze bei $\sim$ 580 mμ (Fig. 4). In Fig. 5 sind Messungen an zwei Zellen wiedergegeben, die sich nur in der Menge des aufgedampften Selens voneinander unterscheiden. Es zeigt sich, daß die Maxima verschieden stark ausgeprägt sind, jedoch beide untereinander liegen bei 425 mμ.

Diskussion der Ergebnisse. Die Versuche haben ergeben, daß alle drei Elemente: Schwefel, Selen und Tellur, sofern sie in geeigneter Dosierung auf die Kaliumoberflächen aufgebracht werden, die photoelektrische Empfindlichkeit im unzerlegten Licht erhöhen. Die Untersuchung im spektral zerlegten Licht zeigt, daß die Ursache in einer Verschiebung der roten Grenze und in der Ausbildung eines selektiven Maximums zu suchen ist, dessen spektrale Lage von der Natur der aufgebrachten „sensibilisierenden" Substanz abhängig ist. Dabei hat sich gezeigt, daß mit zunehmendem Atom-

gewicht der sensibilisierenden Substanz das selektive Maximum nach längeren Lichtwellen verlagert wird. Die durch Sauerstoffeinwirkung hervorgerufenen Maxima reihen sich im gleichen Sinne ein. Die Verschiebungen sind nicht so groß, als der anfangs erwähnten Vermutung entsprechend erwartet wurde. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der aufgefundenen Maxima.

Die Lage des bei Verwendung von Schwefel gemessenen Maximums befindet sich in Übereinstimmung mit dem von Olpin* gemessenen. Es liegt die Vermutung nahe, daß die spektrale Lage der selektiven Maxima von der Dichte der sensibilisierenden Substanz mit beeinflußt wird, ähnlich

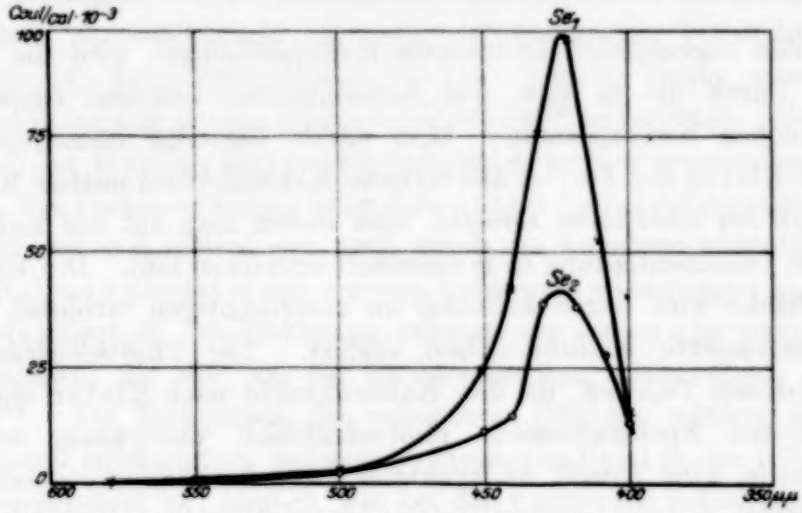


Fig. 5. Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeitsverteilung von der aufgedampften Selenmenge. Se_1: optimale Selenmenge; Se_2 Überschuß an Selen.

wie sich die selektiven Maxima der reinen Alkalimetalle mit zunehmendem Atomgewicht nach langen Lichtwellen hin verlagern. Fleischer** gelang es, den selektiven Effekt am Kalium durch äußerste Entgasung zum Verschwinden zu bringen und nur den normalen Photoeffekt zu messen. An den anderen Alkalimetallen sind derartige Versuche, die auf äußerste Entgasung hinzielen, noch nicht vorgenommen worden. Immerhin kann hieraus geschlossen werden, daß die selektiven Maxima, die an kompakten

Tabelle 1. Spektrale Lage der Maxima.

Sensibilisierende Substanz	Schwefel	Selen	Tellur
Handelsüblich	410 mμ	430 mμ	435 mμ
Im Hochvakuum destilliert . .	412	425	430

* A. R. Olpin, Phys. Rev. **36**, 251, 1930.
** R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 75, 1927.

Alkalimetallen gemessen werden, durch die Einwirkung des unter normalen Bedingungen mehr oder weniger okkludierten und adsorbierten Gases zustande kommen. Die Elektronen des selektiven Photoeffekts entstammen dann im Sinne Pohls den molekular oder kolloidal in einer Oberflächenschicht, an der das Gas beteiligt ist, suspendierten Kaliumteilchen. Die spektrale Lage der selektiven Maxima dieser mehr im technischen Sinne reinen Alkalimetalle* kommt so durch die Kombination (Alkalimetall + Gas) zustande. Die Maxima treten dann besonders stark hervor, wenn man auf das Metall eine leuchtende Glimmentladung in Wasserstoff einwirken läßt. Die spektrale Lage des selektiven Maximums ändert sich dabei nicht wesentlich.

Bei den sogenannten hydrierten Kaliumschichten wird die selektive Wirkung durch die in bzw. auf Kaliumhydrid kolloidal suspendierten Kaliumteilchen hervorgerufen. Man erhält derartige Schichten, indem man nach Elster und Geitel das farblose Kaliumhydrid mittels Kathodenstrahlen an der Oberfläche zersetzt, oder indem man auf das Kalium eine leuchtende Glimmentladung in Wasserstoff einwirken läßt. Die Verfärbung der Oberfläche wird durch kolloidal im durchsichtigen farblosen Kaliumhydrid eingelagerte Kaliumteilchen erklärt. Die Photoelektronen entstammen diesen Teilchen, da das Kaliumhydrid nach Elster und Geitel im sichtbaren Spektralbereich photoelektrisch unwirksam ist. Das Kaliumhydrid wird jedoch die spektrale Lage des Maximums bei 436 mμ mitbestimmen.

Es soll nun versucht werden, unter Heranziehung der über die hydrierten Kaliumoberflächen gemachten Erfahrungen und Deutungen die sensibilisierende Wirkung der Substanzen Schwefel, Selen und Tellur zu erklären. Bei reinem Kalium liegt die rote Grenze etwa bei 450 mμ, bei den sensibilisierten Schichten liegt sie bei etwa 600 mμ, sofern man die sensibilisierenden Stoffe wirklich rein verwendet. Dies bedeutet eine Verminderung der Austrittsarbeit, welche durch eine elektrische Doppelschicht, gebildet durch die sensibilisierende Substanz, erklärt werden könnte. Eine derartige Erklärung wird von Suhrmann** bei der Beeinflussung der Austrittsarbeit von Platin durch Wasserstoff angeführt. Im vorliegenden Falle können wir diese Erklärung für die Verlagerung der roten Grenze nicht heranziehen. Vorwiegend einatomige Schichten können auch nicht bunt verfärbte

---

* Siehe dazu V. Zworykin u. E. D. Wilson, Phys. Rev. **33**, 633, 1929.
** R. Suhrmann, Phys. ZS. **30**, 939, 1929.

Oberflächen hervorrufen, wie sie hier in allen Fällen beobachtet werden konnten. Der rein chemischen Vorstellung entsprechend müßten sich beim Aufbringen von Schwefel, Selen und Tellur infolge der wirkenden Affinität die bekannten farblosen* durchsichtigen Verbindungen Kaliumsulfid, Kaliumselenid bzw. Kaliumtellurid bilden. Die von außen beobachtbaren Farberscheinungen, welche von der Blickrichtung abhängig sind, würden dann als „Farben dünner Blättchen" aufzufassen sein. Diese können nur dann auftreten, wenn die Blättchen eine Dicke haben, die in der Größenordnung der beobachteten Lichtwellenlänge liegt. Derartige Schichtdicken, die sich bei sämtlichen drei Verbindungen K_2S, K_2Se, K_2Te bilden müßten, vermögen die Photoelektronen jedoch nicht zu durchdringen. Eine äußere photoelektrische Wirkung an den reinen Verbindungen ist, wenigstens in dem betrachteten Spektralbereich, kaum anzunehmen. An reinem Selen wurde eine solche von Zoltán** beobachtet. Die Größenordnung dieser Wirkung liegt jedoch weit unter der hier gemessenen Gesamtwirkung. Die Farberscheinung kann daher unter Berücksichtigung der hohen photoelektrischen Emission nur noch durch die Annahme gedeutet werden, daß das Kalium kolloidal in den jeweilig farblosen Verbindungen K_2S, K_2Se, K_2Te suspendiert ist. Die Elektronen entstammen diesen oder noch kleineren Kaliumteilchen, die sich an der Farberscheinung nicht mehr beteiligen können***. Die Elektronen des selektiven Effektes würden dann dem Kaliummetall entstammen, welches im Sinne von Pohl in der Trägerschicht atomar suspendiert ist; ähnlich wie bei den hydrierten Schichten die Elektronen des selektiven Effektes dem Kaliummetall entstammen, das im Kaliumhydrid atomar suspendiert ist. In den hier untersuchten Schichten wirken als Trägerschicht die Verbindungen K_2S, K_2Se bzw. K_2Te. Diese werden ihren Einfluß auf die jeweilige spektrale Lage der selektiven Wirkung ausüben. Für die Höhe des Maximums wird mehr die Zahl und Größe der suspendierten emittierenden Kaliumteilchen heranzuziehen sein. Es möchte dazu hervorgehoben werden, daß die spektrale Lage der drei durch die festen Stoffe S, Se, Te gebildeten Maxima nicht stark voneinander abweicht (Fig. 4). Erst das durch O_2 erzeugte selektive Maximum liegt bei einer davon stark verschiedenen Wellenlänge (313 mμ). Die Einlagerung von Kalium in die während des Aufbringens der sensibilisierenden Substanz sich bildenden Verbindungen K_2S, K_2Se bzw. K_2Te wird offenbar durch den relativ hohen Dampfdruck des Kaliums begünstigt.

---

* Siehe Abegg, Hdb. d. anorg. Chem., Bd. 4, S. 718 u. 887, 1927.
** G. Zoltán, Phys. ZS. 13, 454, 1912.
*** Siehe hierzu W. Kluge u. E. Rupp (erscheint in Phys. ZS.).

Die Versuchsergebnisse sind vielleicht geeignet, als Material zur Erklärung der photoelektrischen Erscheinung mit Hilfe der Wellenmechanik zu dienen, wie sie von W. Wentzel* durchgeführt wurde.

Zusammenfassung.

1. Durch Aufbringen der sauerstoffähnlichen Substanzen Schwefel, Selen und Tellur auf reines Kalium steigt die photoelektrische Elektronenemission an.

2. Das Maximum der Emission ist an eine bestimmte optimale Menge der sensibilisierenden Substanz gebunden. Ein weiteres Aufbringen läßt eine dielektrische Schicht entstehen, die die Emission wieder herabsetzt und schließlich verhindert.

3. Die erhöhte Emission kommt durch eine Verlagerung der roten Grenze nach längeren Lichtwellen und durch die gleichzeitige Ausbildung eines ausgeprägten selektiven Maximums zustande.

4. Die spektrale Lage der selektiven Maxima der auf diese Weise sensibilisierten Kaliumoberflächen unterliegt einer Gesetzmäßigkeit in der Weise, daß sich mit zunehmendem Atomgewicht der aufgebrachten Substanz das selektive Maximum nach langen Lichtwellen zu verschiebt.

5. In Übereinstimmung mit Olpin wird bei Verwendung von Schwefeldampf das selektive Maximum bei 410 mμ gefunden.

6. Selendampf ruft das selektive Maximum bei 425 mμ, Tellurdampf bei 430 mμ hervor.

7. Aus den Farberscheinungen werden in Analogie zu den hydrierten Kaliumoberflächen Annahmen über die Struktur der erhaltenen photoelektrischen Schichten entwickelt.

Berlin-Reinickendorf, AEG-Forschungs-Institut, 18. November 1930.

* G. Wentzel in P. Debye, Probleme der modernen Physik, S. 79. Leipzig, Verlag Hirzel, 1928.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Atomordnung und Eigenschaften.

(Untersuchungen an der Legierung $AuCu_3$.)

Von **G. Sachs** und **J. Weerts** in Berlin-Dahlem.

(Unter Mitwirkung von N. Ageew.)

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1930.)

Eigenschaften einzelner $AuCu_3$-Kristalle im Zustand ungeordneter und geordneter Atomverteilung. — Gitterkonstanten. — Elektrischer Widerstand. — Elastizitätsmodul und elastische Anisotropie. — Fließgrenze, Verfestigung und Orientierungsänderungen beim Zugversuch.

Bei einem Mischkristall verteilen sich die Atome verschiedener Art auf die Gitterpunkte des gemeinsamen Gitters in der Regel nach statistischen Gesetzen, oder wie man sagt ungeordnet. Die mechanischen Eigenschaften solcher Mischkristalle sind, wie Untersuchungen an einzelnen Kristallen binärer Kupfer-, Silber- und Goldlegierungen gezeigt haben, durch einige auffällige Merkmale von den Eigenschaften reiner Metalle unterschieden*.

Man kann nun die Frage aufwerfen, wie weit diese Legierungseffekte auf die Bildung eines gemeinsamen Gitters überhaupt und wie weit sie auf die besondere Art der gegenseitigen Anordnung der Atome zurückzuführen sind. Es gibt nämlich im System Gold-Kupfer Mischkristalle von der Zusammensetzung $AuCu_3$, in welchen sich die bei höheren Temperaturen ungeordneten Atome bei langsamer Abkühlung streng gesetzmäßig in das Gitter einordnen, ohne daß dabei das regulär-flächenzentrierte Gitter verlassen wird**.

---

* M. Masima u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928; Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ebenda **55**, 581—620, 1929; G. Sachs u. J. Weerts, ebenda **62**, 473—493, 1930.

** C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. (4) **78**, 439—460, 1925; **82**, 449—479, 1927.

Dieser Übergang ist mit starken Veränderungen der thermischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften verbunden*. Ob man es aber mit einer wirklichen Umwandlung zu tun hat, ist zunächst nicht klar, zumal der Begriff der Umwandlung insbesondere bei Legierungen heute wieder stark ins Schwanken geraten ist.

So ist es ein besonderes Kennzeichen des Übergangs von der geordneten zur ungeordneten Atomverteilung bei AuCu wie bei $AuCu_3$, daß er sich nicht bei einer bestimmten Umwandlungstemperatur vollzieht, sondern daß schon bei tieferen Temperaturen gewisse Veränderungen vor sich gehen, die als eine Annäherung der einen an die andere „Modifikation" angesehen werden müssen. Ähnlich verhält es sich aber bei dem bisher als zweifelsfreie Umwandlung angesehenen Übergang vom α- zum β-Quarz**.

Anderseits verlaufen einige der bisher bekannten Eigenschaftsänderungen von $AuCu_3$ bei der Umordnung der Atome weitgehend gleichartig wie bei den bisher ganz ungeklärten Übergängen von β'- in β-Messing und von α- in β-Eisen***, die man neuerdings geneigt ist, nicht als Umwandlungen im eigentlichen Sinne aufzufassen. Da im Falle des Eisens eine Umlagerung der Atome nach den bisherigen Untersuchungen nicht vorliegt, kann es sich hier nur um Veränderungen im Elektronenzustand handeln. Falls eine solche Annahme sich bewährt, würde dies die weitverbreitete, zur Deutung der metallischen Leitfähigkeit herangezogene Vorstellung stützen, daß im metallischen Gitter die Valenzelektronen und die Atomreste in mancher Beziehung gleichberechtigte Bausteine sind. Diese Vorstellung wird neuerdings auch durch grundlegende Untersuchungen Westgrens**** nahegelegt, nach denen das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zu der der Atomreste den Gittertypus bestimmt.

In diesem Zusammenhang erscheinen die Eigenschaften der Legierung $AuCu_3$ im geordneten und im ungeordneten Zustand von großem allgemeinen Interesse. Im folgenden seien daher einige bisher unbekannte Eigenschaften

---

* N. Kurnakow, S. Zemczuzny u. M. Zasedatelev, Journ. Inst. Metals **15**, 305–332, 1916; G. Tammann u. O. Heusler, ZS. f. anorgan. Chem. **158**, 349–358, 1926; W. Weber, Diss. Stuttgart 1927; H. J. Seemann u. E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **2**, 976–990, 1929; H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **62**, 824–833, 1930.

** A. Perrier u. R. de Mandrot, Mém. Soc. Vaud. **1**, 333–363, 1924.

*** G. Tammann u. O. Heusler, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 349–358, 1926; C. H. Johansson, Ann. d. Phys. (4) **84**, 976–1008, 1927.

**** A. Westgren, ZS. f. Metallkde. **22**, 368–373, 1930; Metallwirtsch. **9**, 919–924, 1930.

Tabelle 1. Eigenschaften von Gold-Kupferkristallen (25,0$_7$ At.-% Gold) nach verschiedener Wärmebehandlung.

Kristall Nr.	Winkel der Stabachse zu den Würfelkanten			Orientierungsfunktion $\cos^2\alpha\cos^2\beta + \cos^2\beta\cos^2\gamma + \cos^2\gamma\cos^2\alpha$	Wärmebehandlung	Spezifischer elektrischer Widerstand bei 25° C ϱ_{25}	Elastizitätsmodul E	Spezifische Dehnung $\frac{1}{E} = \alpha$	Fließgrenze		
	α Grad	β Grad	γ Grad			$\Omega\,mm^2/m \cdot 10^{-2}$	$kg/mm^2 \cdot 10^4$	$mm^2/kg \cdot 10^{-4}$	Zugspannung σ_s kg/mm^2	Umrechnungsfaktor $\cos\varrho \cdot \cos\varphi$	Kritische Schubspannung τ_s kg/mm^2
1	33,8	58,5	79,3	0,665		11,49	—	—	—	—	—
2	18,8	71,6	87,0	0,276		11,29	—	—	$8,9_4$	0,493	$4,4_1$
3	5,3	84,7	90,0	0,025		11,48	—	—	—	—	—
4	33,9	56,7	85,4	0,641		11,41	—	—	—	—	—
5a	20,7	70,2	84,7	0,324	Geglüht 800°,	11,42	—	—	—	—	—
6	43,0	53,0	71,6	0,849	6 Stdn.	11,33	—	—	$10,2_0$	0,437	$4,4_5$
7	41,8	48,4	88,7	0,736	im Vakuum.	—	1,18	$0,84_7$	—	—	—
8	43,0	51,7	74,4	0,818	Abgeschreckt	—	1,32	$0,75_8$	—	—	—
9	53,1	55,2	56,4	0,987	in Eiswasser	—	$1,65_5$	$0,60_4$	—	—	—
10	34,4	57,5	81,2	0,660		—	1,03	$0,97_0$	—	—	—
11	9,0	81,3	88,9	0,066		—	$0,64_8$	$1,54_3$	—	—	—
12	30,1	65,0	74,2	0,608		—	$0,98_0$	$1,02_1$	—	—	—
13	50,8	55,3	58,6	—		—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	Angelassen	4,96	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	325°,	4,84	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	240 Stdn.	4,83	—	—	$4,7_5$	0,486	$2,3_1$
5a	—	—	—	—	im Vakuum.	4,84	—	—	$4,6_0$	0,495	$2,2_8$
6	—	—	—	—	Abgeschreckt	4,78	—	—	—	—	—
					in Eiswasser						
9	—	—	—	—	Angelassen	—	$1,75_1$	$0,57_1$	—	—	—
11	—	—	—	—	345°,	—	$0,75_4$	$1,32_6$	—	—	—
12	—	—	—	—	240 Stdn.	—	$1,11_8$	$0,89_4$	—	—	—
					im Vakuum.						
					Abgeschreckt						
					in Eiswasser						

von $AuCu_3$ in beiden Zuständen mitgeteilt, die an einzelnen, im Vakuum hergestellten Kristallen* ermittelt wurden.

Tabelle 1 gibt die Orientierung der untersuchten Kristalle sowie die ermittelten Eigenschaften wieder**. Die Analyse ergab einen Gehalt von $50{,}9_3$ Gew.-% Gold, entsprechend $25{,}0_7$ At.-% Gold.

1. Fig. 1 zeigt zunächst die Drehaufnahme*** eines Einkristalls dieser Zusammensetzung, der von 800° abgeschreckt ist. Das Bild entspricht

Fig. 1. Drehaufnahme eines Kristalles von der Zusammensetzung $AuCu_3$, Nr. 13, von 800° abgeschreckt.

vollkommen einer Drehaufnahme eines anderen gleichorientierten Mischkristalls vom gleichen Gitterbau. Wird dagegen ein Einkristall sehr langsam

* G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **62**, 473–493, 1929.

** Das Versuchsmaterial verdanken wir Herrn Dr. L. Nowack, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Pforzheim.

*** Die Aufnahmen wurden an einer Phönixröhre mit Kupferantikathode und vier Lindemannfenstern gewonnen. Bedingungen: 40 kV eff., 9 mA, 2 Stunden; Rundfokus; 50 mm Abstand Kristall–Film; Halbwellenschaltung ohne Glühventil.

abgekühlt, oder besser noch nach dem Abschrecken lange Zeit dicht unterhalb der Umwandlungstemperatur angelassen, so zeigt nunmehr eine Drehaufnahme, Fig. 2, praktisch vollkommen die die geordnete Atomverteilung kennzeichnenden „Überstruktur"-Flecken.

Ein Vergleich der beiden Aufnahmen Fig. 1 und 2 läßt keine weiteren Veränderungen bei dieser Umwandlung erkennen. Man könnte daher annehmen, daß die Kristallart $AuCu_3$ sich *grundsätzlich* von der Kristallart

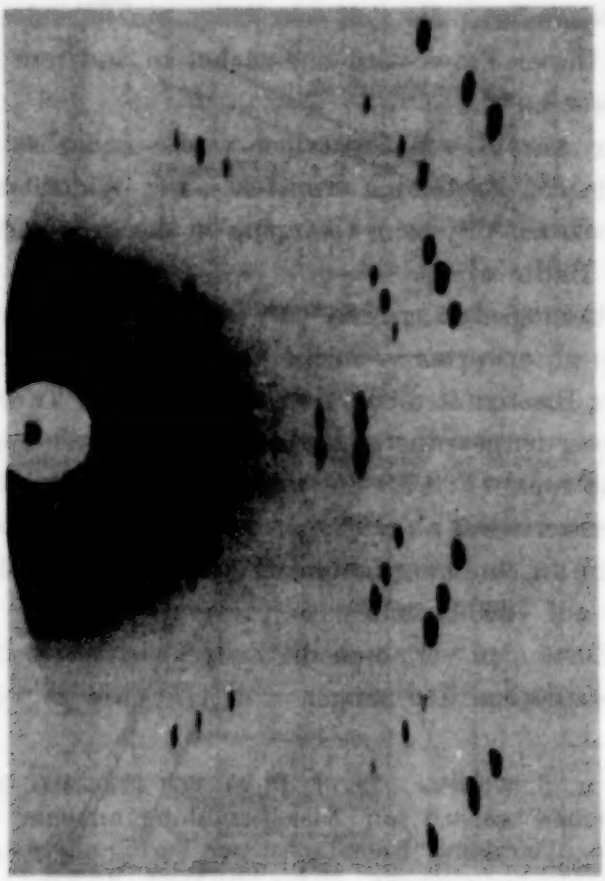


Fig. 2. Drehaufnahme eines $AuCu_3$-Kristalles, Nr. 13, (nach dem Abschrecken von 800°) bei 325°, 10 Tage angelassen.

Die Interferenzen sind von innen nach außen (fett gedruckt sind die beiden Aufnahmen, Fig. 1 und 2, gemeinsamen Interferenzen): 100 β, 100 α; 110 β, 110 α; 111 β, 111 α; 200 β, 200 α.

AuCu dadurch unterscheidet, daß $AuCu_3$ bei der Atomeinordnung sein kubisch-flächenzentriertes Gitter beibehält, AuCu dagegen vom kubisch-flächenzentrierten in den tetragonal-flächenzentrierten Gitterbau übergeht*.

* C. H. Johansson u. J. O. Linde, a. a. O.

Präzisionsaufnahmen in der früher beschriebenen Weise* ergaben jedoch, daß auch bei $AuCu_3$ eine geringe Gitteränderung eintritt, und zwar (ebenso wie bei AuCu) eine Volumenverringerung.

Die Gitterkonstante eines geeignet orientierten, von 800° (nach sechsstündigem Homogenisieren) abgeschreckten Kristalls wurde zu $3{,}755_0$ Å, die des bei 345° 10 Tage angelassenen Kristalls zu $3{,}751_1$ Å bestimmt. Der Gitterabstand verkleinert sich also beim Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustand um 0,1%. Dabei muß dahingestellt bleiben, ob durch die Behandlung die sich sehr träge einstellende Ordnung völlig erreicht wird. Dieser Frage wird demnächst in anderem Zusammenhang nachgegangen werden**.

2. An einer Anzahl von Kristallen wurde zunächst der elektrische Widerstand in beiden Zuständen ermittelt. Der Widerstand nimmt nach Tabelle 1, wie bekannt***, beim Übergang in den geordneten Zustand auf weniger als die Hälfte ab.

Eine Orientierungsabhängigkeit**** ist nach Fig. 3 — wie bei kubischen Kristallen zu erwarten — nicht vorhanden.

3. Auch der Elastizitätsmodul† ändert sich nach Tabelle 1 und Fig. 3 mit der Einstellung der geordneten Verteilung, wenn auch in geringem Maße. Die starke Anisotropie ($1 : 2{,}7_3$) des ungeordneten Zustandes nimmt nach Fig. 3 beim Anlassen etwas ab ($1 : 2{,}4_7$). Der Elastizitätsmodul steigt dabei im ganzen Bereich an, und zwar besonders stark beim Kristall in der Würfellage (von 6220 auf 7230 kg/mm²).

In beiden Zuständen verlaufen die reziproken Werte des Elastizitätsmoduls, die spezifischen Dehnungen $\alpha = 1/E$, wie es von der Theorie

---

* G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481–490, 1930. Die vorliegenden Aufnahmen wurden mit Nickelstrahlung an einer von der Firma Rich. Seifert & Co., Hamburg, freundlichst zur Verfügung gestellten Ott-Röhre hergestellt. Aufnahmebedingungen: 30 bis 35 kV eff., 15 bis 17 mA, 4 Stunden; Rundfokus; Halbwellenschaltung ohne Glühventil; 80 mm Abstand Probe–Film.

** Die bisherigen Beobachtungen an unvollkommen (345°, 24 Stunden) angelassenen Kristallen lassen vermuten, daß die Gitterkonstante, der Elastizitätsmodul und die Verfestigungskurven sich mit zunehmender Anlaßdauer einsinnig ändern.

*** N. Kurnakow, S. Zemczuzny u. M. Zasedatelev, a. a. O.

**** Als Abszisse ist eine Orientierungsfunktion gewählt, welche für die Elastizitätskonstante maßgebend ist.

† Die elastischen Messungen sind unter Mitwirkung von Herrn E. Böhme mit Hilfe eines kleinen Spiegelgeräts von 10 mm Meßlänge durchgeführt. Verwendet wurde eine Zerreißmaschine mit Laufgewichtswaage von Mohr & Federhaff mit 10 bzw. 1 t Höchstlast. Die Messungen erfolgten im Bereich zwischen 20 und 120 bis 210 kg.

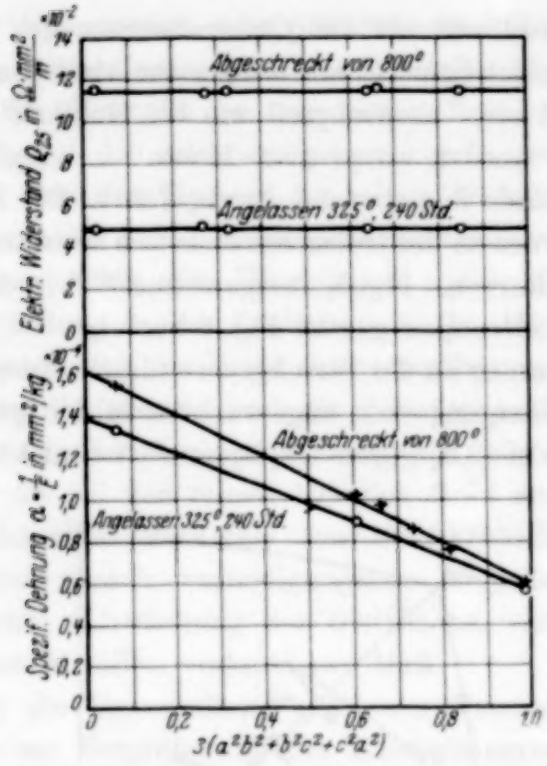


Fig. 3. Elektrischer Widerstand und spezifische Dehnung von $AuCu_3$-Kristallen mit ungeordneter (abgeschreckt) und geordneter (angelassen) Atomverteilung (a, b, c = Richtungskosinus Stabachse—Würfelkanten).

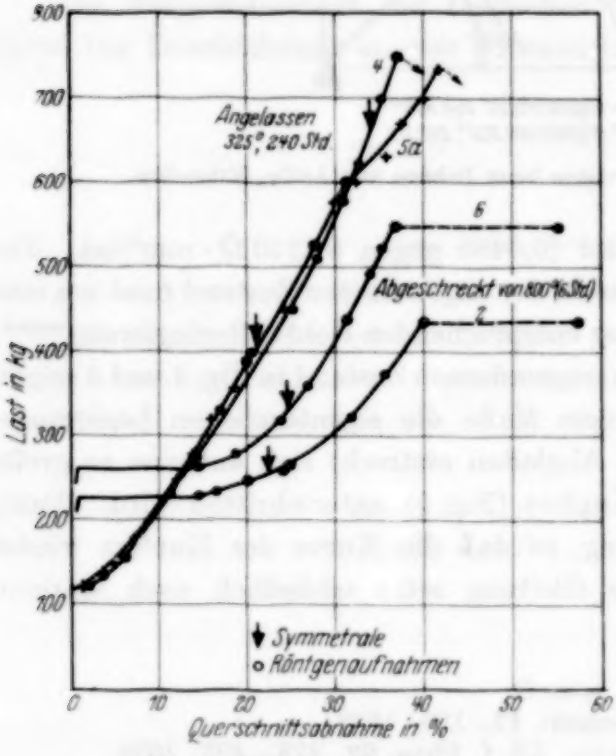


Fig. 4. Last-Querschnittskurven von $AuCu_3$-Kristallen.

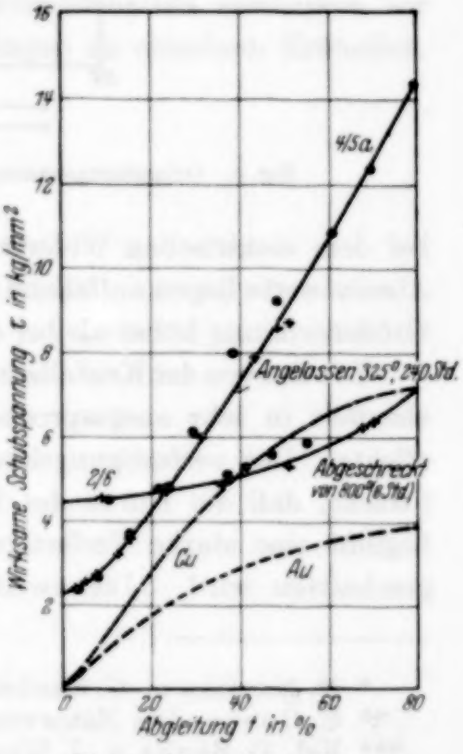


Fig. 5. Verfestigungskurven von $AuCu_3$-Kristallen.

gefordert wird, geradlinig mit der Quadratsumme der Richtungskosinusprodukte. Die Anisotropie ist etwas geringer als bei α-Messingkristallen mit 72% Cu* und etwa ebenso groß wie bei Goldkristallen**.

4. Schließlich wurden an je zwei Kristallen im geordneten und im ungeordneten Zustande Zugversuche durchgeführt. Die Last-Querschnittskurven, Fig. 4, wurden in der früher entwickelten Weise auf kristallographische Verfestigungskurven, Fig. 5, umgerechnet***. Außerdem wurden die Orientierungsänderungen gemäß Fig. 6 verfolgt.

Die Schubspannung an der Streckgrenze nimmt entsprechend Tabelle 1 und Fig. 5 beim Übergang vom ungeordneten in den geordneten Zustand stark ab. Der Effekt ($2{,}3_0$ gegen $4{,}4_3$ kg/mm²) ist nicht ganz so groß wie

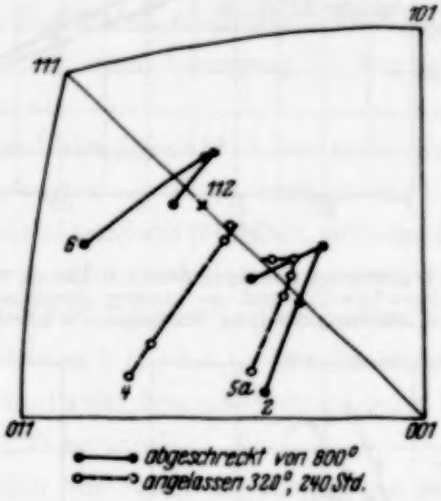


Fig. 6. Orientierungsänderungen beim Dehnen von $AuCu_3$-Kristallen.

bei dem elektrischen Widerstand (0,0485 gegen 0,1140 $\Omega \cdot$ mm²/m). Die Absolutwerte liegen auffallend hoch, im ungeordneten Zustand rund um eine Größenordnung höher als bei der entsprechenden Gold-Silberlegierung****.

Die Kurven der Kristalle im ungeordneten Zustand in Fig. 4 und 5 zeigen ebenfalls in sehr ausgesprochenem Maße die eigentümlichen Legierungseffekte. Das verfestigungslose Abgleiten erstreckt sich auf eine so große Strecke, daß die Kurve des Kupfers (Fig. 5) unterschritten wird. Dann beginnt eine starke Verfestigung, so daß die Kurve des Kupfers wieder geschnitten wird. Die zweite Gleitung setzt schließlich nach starkem

---

* M. Masima u. G. Sachs, a. a. O.
** E. Goens, Die Naturwissensch. **17**, 180, 1929.
*** Vgl. G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **62**, 473–493, 1930.
**** G. Sachs u. J. Weerts, a. a. O.

Überschreiten der Symmetrale sehr plötzlich ein. Letzteres geht noch deutlicher aus dem Orientierungsplan der Kristalle, Fig. 6, hervor.

Die Kurven der Kristalle im geordneten Zustande zeigen dagegen diese Besonderheiten nicht, oder wenigstens nur in geringem Maße. Sie unterscheiden sich von den Kurven der reinen Metalle außer durch den höheren Verlauf nur noch durch die länger anhaltende starke Verfestigung.

Zusammenfassung. Mit dem Übergang von der ungeordneten zur geordneten Atomverteilung in der Legierung $AuCu_3$ ändern sich demnach verschiedene Eigenschaften im Sinne einer Annäherung an reine Metalle:

Der elektrische Widerstand und die Schubspannung an der Streckgrenze nehmen in annähernd gleichem Maße ab. Sie bleiben dabei aber wesentlich größer als bei den reinen Metallen Gold und Kupfer.

Die kennzeichnenden Merkmale von Mischkristallen mittlerer Konzentration, das weitgehende verfestigungslose Abgleiten und die durch das Gleiten bewirkte Schwächung der Gleitfläche, verschwinden bis auf ein auch bei reinen Metallen vorhandenes Maß.

Außerdem ist die Umwandlung mit einer Verringerung der Gitterkonstanten und einer Vergrößerung des Elastizitätsmoduls, besonders in Richtung der Würfelkante, verbunden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften verdanken wir Mittel zur Durchführung unserer Untersuchungen an einzelnen Kristallen.

Über eine Methode zur schnellen numerischen Lösung von Differentialgleichungen zweiter Ordnung.

Von **E. Madelung** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 6. Dezember 1930.)

Die numerische Lösung einer Differentialgleichung ist ein Problem, das in zunehmendem Maße das Interesse des Physikers erregt. Es sei daher gestattet, die folgende Methode hier mitzuteilen.

Eine Differentialgleichung zweiter Ordnung von der Form:

$$y'' + a(x)\, y' + b(x)\, y = 0 \tag{1}$$

wird durch die Substitution

$$y = e^{-\int \frac{a}{2} dx} \cdot z \tag{α}$$

auf die Form

$$z'' + J(x)\, z = 0 \tag{2}$$

reduziert mit

$$J = b - \frac{a^2}{4} - \frac{a'}{2}.$$

Setzen wir weiter

$$z = \zeta e^{\pm i \int \frac{dx}{\zeta^2}}, \tag{β}$$

so gilt

$$\zeta'' + J\zeta = 1/\zeta^3. \tag{3}$$

oder anders geschrieben:

$$J\zeta^4 = 1 - \zeta^3 \zeta''.$$

Die Aufstellung dieser Gleichung (3) bedeutet trotz ihrer größeren Komplikation und Nichtlinearität für die numerische Lösung einen Vorteil:

1. weil eine beliebige spezielle Lösung von (3) genügt, um mit $+i$ oder $-i$ in β zwei linear unabhängige Lösungen von (2) zu liefern, also die vollständige Lösung.

2. weil man die Lösung von (3) so wählen kann, daß ζ langsam veränderlich ist, gegenüber dem bei positivem J oszillierenden z. Man kann also mit großen Intervallen rechnen.

3. weil eine geeignete Lösung von (3) durch Iteration leicht berechnet werden kann nach dem Schema:

$$J\zeta_0^4 = 1: \quad J\zeta_{n+1}^4 = 1 - \zeta_n^3 \zeta_n''. \tag{4}$$

Hierbei entnimmt man die ζ_n'' einem Differenzenschema in bekannter Weise.

Über den Charakter der ζ-Lösungen kann man sich graphisch leicht orientieren. Man denke sich in einem Koordinatensystem x, ζ die Funktion $\zeta'' = 1/\zeta^3 - J\zeta$ eingetragen. Sie wird gleich Null für $\zeta = \zeta_0 = J^{-1/4}$ und wird (bei positivem J) unterhalb dieser Kurve positiv, oberhalb negativ. Man übersieht dann sofort, daß die Lösungen $\zeta(x)$ um diese ζ_0-Kurve herumpendeln. Gewünscht wird eine möglichst „flache" Lösung. Das obige Iterationsverfahren scheint, sofern es konvergiert, dieses Ziel vollständig zu erreichen. Man sieht jedenfalls nicht, wie eine Pendellösung (mit bestimmter Phase) entstehen sollte, wo doch das Verbesserungsverfahren ganz gleichmäßig längs der ganzen Lösung angreift.

Als Varianten seien erwähnt die Iterationen

$$\sigma = \zeta^\varrho; \quad J\sigma_{n+1}^{4/\varrho} = 1 - \frac{\sigma_n^{4/\varrho - 1}}{\varrho}\sigma_n'' + \frac{(\varrho - 1)}{\varrho^2} \cdot \sigma_n^{4/\varrho - 2}\sigma_n'^2, \qquad (4')$$

die mit $\varrho = 2, 4, -2, -4$ handliche Rechnungsweisen liefern, sowie

$$\sigma = \ln \zeta; \quad e^{-4\sigma_{n+1}} = J + \sigma_n'' + \sigma_n'^2. \qquad (4'')$$

Bei sehr kleinen $|J|$ versagt die Methode. Hier führen andere Methoden (z. B. Reihenentwicklungen) schnell zum Ziel. Für den Anschluß geht man auf die reelle Darstellung zurück:

$$z = A\zeta \sin\left(\int_0^x \frac{dx}{\zeta^2} + \alpha\right) \qquad (\beta')$$

mit den verfügbaren Konstanten A und a.

Das oben angegebene Iterationsverfahren ist in seinem Prinzip bekannt. Man sucht die Folge der Lösungen einer Folge von einfacheren Problemen, die, falls sie konvergiert, zur Lösung des vorliegenden schwereren Problems führt.

Es gibt aber noch eine andere Möglichkeit, die bisher nicht beachtet zu sein scheint.

Gegeben sei ein Problem 1. Man suche eine unendliche Folge von gleichartigen Problemen 2, 3 . . ., die durch eine eindeutige Vorschrift aus 1 und aus einander hervorgehen, und deren exakte Lösungen man kennt. Dann findet man die Lösung von 1, durch Extrapolation aus denen von 2, 3 . . .

Man kennt dann auch die Vorschrift, wie die Lösung des $(n+1)$-ten Problems aus dem n-ten Problem folgt. Daher kann man auch ein nulltes Problem durch Extrapolation finden, aus dem die Lösung des ersten folgt.

In unserem Falle ist gegeben:

$$\frac{z''}{z} = -J(x).$$

Man bilde die Folge

$$\frac{z_n''}{z_n} = -J_n(x)$$

mit

$$J_1 = J; \quad J_{n+1} = J_n - \frac{(J_n^{-1/4})''}{J_n^{-1/4}} = J_n + \frac{1}{4}\frac{J_n''}{J_n} - \frac{5}{16}\left(\frac{J_n'}{J_n}\right)^2$$

und den Lösungen

$$z_{n+1} = J_n^{-1/4} e^{i\int\sqrt{J_n}\,dx}; \quad z_1 = z.$$

Man extrapoliert dann entweder $z = z_1$ aus $z_2, z_3, \ldots$ oder J_0 aus $J_1, J_2, \ldots$ $J_0^{-1/4}$ ist unser obiges ζ.

Anschaulich kann man sagen, daß man sich hier zunächst schrittweise vom Ziel entfernt, um es sodann mit „Anlauf und Sprung" zu erreichen.

Extrapolation von äquidistanten Werten um eine Einheit ist bekanntlich sehr einfach und bequem.

Rechnerisch ist dies Verfahren von dem der Iteration nicht sehr verschieden. Es scheint mir gelegentlich Vorteile zu haben.

Zur Deutung der Elektrophotophorese und Magnetophotophorese.

Von **F. Ehrenhaft, M. Reiss** und **E. Wasser** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. November 1930.)

Die Erscheinung, daß sich intensiv bestrahlte submikroskopische Probekörper in ungeladenem Zustand in homogenen elektrischen oder magnetischen Feldern in die Feldrichtung bewegen, kann gedeutet werden, wenn man annimmt, daß der Akkommodationskoeffizient von elektrischen und magnetischen Feldern abhängt.

Es wurde gezeigt, daß sich ungeladene Probekörper (Pk) der Größenordnung 10^{-5} cm, wenn sie von intensivem Licht bestrahlt werden, in vertikalen homogenen elektrischen bzw. magnetischen Feldern in die Richtung der elektrischen bzw. magnetischen Kraft (Elektrophotophorese und Magnetophotophorese) bewegen*. Es wird also, wenn ein solcher ungeladener Pk vom Licht bestrahlt wird, bei Einschalten des Feldes eine Kraft wirksam, die ihn in die Richtung der elektrischen bzw. magnetischen Kraft treibt. Diese Kraft ist im elektrischen Felde mit der Feldrichtung fast immer kommutierbar; im magnetischen Felde erfolgt, soweit bisher bekannt ist, die Kommutierung der Bewegungsrichtung bei paramagnetischen Teilchen ebenfalls fast immer, bei diamagnetischen Pk nur in durchschnittlich 50% der Fälle. Es wurde ferner gezeigt, daß die Bewegungsrichtung eines Teilchens unabhängig von der Einfallsrichtung des beleuchtenden Strahles ist (Lichtstrahl von links oder rechts). Die auf das Teilchen wirkende Kraft verläuft zunächst mit der Feldstärke linear und strebt dann bei höheren Feldstärken einem Sättigungswert zu. Die Größe der Kraft ist von der Größenordnung 10^{-10} Dyn und hängt stark vom Material des Pk ab. Viele Teilchen zeigen eine Bewegung, die sich aus der eben beschriebenen Bewegung in die Feldrichtung und der bekannten Photophorese zusammensetzt. Die letztere entsteht bei bloßer Bestrahlung des Teilchens (ohne Feld) und treibt den Pk in oder gegen die Richtung der Bestrahlung (positive oder negative Photophorese).

Es gibt aber auch Teilchen, die entweder nur Elektrophotophorese bzw. Magnetophotophorese allein, und solche, die Photophorese allein zeigen.

---

* F. Ehrenhaft, C. R. **190**, 263, séance du 27 janvier 1930; F. Ehrenhaft, M. Reiss u. E. Wasser, ZS. f. Phys. **60**, 754, 1930; F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **31**, 478, 1930.

Eine Übersicht über die ebenso komplizierten wie auffallenden Phänomene hat der eine von uns in seinem Vortrage zusammengestellt und dabei auch Deutungsversuche erwogen*. Er hat dabei beispielsweise erwähnt, daß möglicherweise durch die Polarisation des Pk die Übergangsleitfähigkeit für die Wärme geändert wird, d. h., daß die Gasmoleküle an der durch das Feld geänderten Oberfläche anders reflektiert würden.

Wir wollen also annehmen, daß die Reflexion der Gasmoleküle an der Oberfläche des Teilchens durch elektrische und magnetische Felder beeinflußbar sei.

Es hat sich bekanntlich bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit verdünnter Gase gezeigt, daß der Wärmeleitungskoeffizient, der nach der klassischen Gastheorie druckunabhängig sein soll, mit steigender Evakuierung abnimmt. Smoluchowski** überbrückte diese Schwierigkeit durch die Annahme, daß an der Oberfläche des festen Körpers zwischen diesem und dem Gase ein Temperatursprung bestehe, der schon von Kundt und Warburg vermutet worden war. Er*** rechtfertigte dies nicht nur durch die Modifizierung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes bei einem Temperaturgefälle im Gase, sondern vor allem auch durch die Annahme, daß zwischen der Wand und dem Gase nur ein unvollkommener Energieausgleich stattfindet. Diesem letzteren Umstand wurde Rechnung getragen, indem die Temperatur der von der Wand reflektierten Moleküle gesetzt wurde: $T_2 = T + \beta(T_1 - T)$, wobei T die Temperatur der Wand, T_1 die der die Wand treffenden Moleküle und T_2 die Temperatur der reflektierten Molekeln ist. Die Größe $1 - \beta = \gamma = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T}$ ist der sog. Akkommodationskoeffizient.

Fig. 1.

Wir wollen nun untersuchen, ob die eingangs geschilderten Phänomene der Elektrophotophorese und Magnetophotophorese durch die Hilfsannahme erklärt werden können, daß der Akkommodationskoeffizient eine Funktion der elektrischen bzw. magnetischen Feldstärke sei.

---

* F. Ehrenhaft, Phys. ZS. l. c.

** M. v. Smoluchowski, Wied. Ann. **64**, 101, 1898.

*** M. v. Smoluchowski, Wiener Ber. **107**, 19, 1899; Ann. d. Phys. **35**, 983, 1911.

Eine Kugel vom Radius a (Fig. 1) befinde sich in einem Gase, für das die mittlere freie Weglänge groß gegen den Kugelradius ist ($l \gg a$), also z. B. ein Kügelchen vom Radius $3 \cdot 10^{-5}$ cm in Stickstoff von 25 mm Druck.

Die Radiometerkraft auf ein Flächenelement df ist dann:

$$K\,df = \frac{\gamma}{4}\,\frac{R\delta}{M}\,(T - T_0')\,df^{*}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet R die Gaskonstante, δ die Dichte des Gases, M dessen Molekulargewicht, T die Temperatur des Oberflächenelements, T_0' die Temperatur des Gases.

Nun sei ϑ' der Winkel zwischen x-Richtung und Radiusvektor. Dann ist die Kraftkomponente in der x-Richtung:

$$\frac{\gamma}{4}\,\frac{R\delta}{M}\,(T - T_0')\cos\vartheta'\,df. \tag{2}$$

Bei Fehlen eines äußeren Feldes und bloßer Wirkung des Lichtstrahls muß die Gesamtkraft in der x-Richtung verschwinden, da die Temperaturverteilung auf der Kugel um den Lichtstrahl als Achse rotationssymmetrisch sein muß. Wir machen nun die spezielle Annahme, daß der Akkommodationskoeffizient von der durch das Feld induzierten Flächendichte linear abhängig sei:

$$\gamma = \gamma_0(1 + \alpha\sigma), \tag{3}$$

wobei α eine von den Eigenschaften des Gases und des festen Körpers abhängige Materialkonstante ist. Für eine leitende Kugel ist, wenn $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke bedeutet:

$$\sigma = \frac{3}{4\pi}\,\mathfrak{E}\cos\vartheta', \tag{4}$$

so daß sich also für die Gesamtkraft in der x-Richtung ergibt:

$$K = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{R\delta}{4M}\,(T - T_0')\,a^2\cos\vartheta'\sin\vartheta'\left[\gamma_0\left(1 + \alpha\frac{3}{4\pi}\,\mathfrak{E}\cos\vartheta'\right)\right]d\vartheta'\,d\omega. \tag{5}$$

Wir nehmen nun der Einfachheit halber die Temperatur auf der Kugel konstant an, was bedeutet, daß wir ein Teilchen betrachten, das keine Photophorese (in der Richtung des Lichtstrahls) hat. Dann ist die Gesamtkraft bei eingeschaltetem Feld in der Feldrichtung:

$$K = \frac{R}{4M}\,\delta\gamma_0 a^2\alpha\,\mathfrak{E}\,(T - T_0'). \tag{6}$$

---

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910; M. v. Smoluchowski, ebenda **35**, 983, 1911; A. Rubinowicz, ebenda **62**, 691, 1920.

Aus dieser Gleichung ist folgendes zu ersehen: Die elektrophotophoretische Kraft ist, wie zu erwarten, mit der Feldrichtung kommutierbar; sie kann zustande kommen, ohne daß auf dem Teilchen Temperaturdifferenzen sind. Da die gemessenen Kräfte von der Größenordnung 10^{-10} Dyn sind, so zeigt eine Überschlagsrechnung*, daß schon eine Änderung des Akkommodationskoeffizienten von $^1/_{10\,000}$ genügt, um die Effekte hervorzurufen.

Unser Ausdruck für die Kraft gibt noch nicht die experimentell gefundene Sättigung des Effektes mit der Feldstärke wieder. Dies könnte aber leicht durch einen entsprechenden Ansatz für σ erreicht werden.

Es ist klar, daß die Annahme einer Abhängigkeit des Akkommodationskoeffizienten von der elektrischen und magnetischen Feldstärke lediglich eine Arbeitshypothese darstellt, welche erst theoretisch und experimentell fundiert werden muß. Untersuchungen bei hohem Druck ($l \ll a$) wären für die Entscheidung über die Anwendbarkeit unserer Hypothese sehr wertvoll. Denn bei hohem Druck ist die Radiometerkraft auf den Probekörper unabhängig vom Akkomodationskoeffizienten** und es müßte daher in diesem Gebiet die elektrophotophoretische Kraft verschwinden.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, November 1930.

---

* Es sei z. B. für Stickstoff, $T - T_0' \sim 10^2$ Grad, δ bei 25 mm Hg $\sim 0{,}4 \cdot 10^{-4}$, $a = 3 \cdot 10^{-5}$ cm, $\gamma_0 = 0{,}8$: $K \sim 2 \cdot 10^{-6} \alpha E$. Für den Punkt D gilt z. B.: $\gamma = \gamma_0 + \gamma_0 \alpha \cdot \frac{3}{4\pi} E$, also $\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{\alpha E}{4} \cdot \frac{3}{\pi} \sim 1 + \frac{K}{2} \cdot 10^6$. Da K von der Größenordnung 10^{-10} ist, so ist $\gamma/\gamma_0 \sim 1 + 5 \cdot 10^{-5}$. Allerdings sei bemerkt, daß gerade die hier vorgenommene Schätzung der Temperaturdifferenz zwischen Kugel und Gas noch zukünftiger Erörterung bedarf.

** G. Hettner, ZS. f. Phys. **37**, 179, 1926.

Über einen klassischen Effekt bei der Streuung von Strahlung.

Von **Otto Halpern** in Wien*.

(Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

In der vorliegenden Note wird gezeigt, daß bei der Streuung natürlicher monochromatischer Spektrallinien an einem einzelnen Resonator im Streulicht sowohl nach der klassischen als auch nach der Quantentheorie im allgemeinen Licht mit den Eigenfrequenzen des bestrahlten Systems und mit einer Intensität, die von der gleichen Größenordnung ist, wie die Intensität der mit unveränderter Frequenz gestreuten Strahlung, auftreten wird. Der geschilderte Effekt liefert eine Methode, die spektrale Intensität einer Linie in merklicher Entfernung von ihrem Schwerpunkt zu bestimmen. Im besonderen wird noch auf gewisse Härteänderungen bei der Streuung von Röntgenstrahlen hingewiesen.

1. Einleitung. Die vorliegende Note befaßt sich mit einem bereits nach der klassischen Theorie zu erwartenden Dispersionseffekt *natürlicher monochromatischer Strahlung.* Es handelt sich hier nicht um eine erst auf Grund neuer Vorstellungen theoretisch abzuleitende Erscheinung, sondern nur um die Kombination gewisser längst bekannter Vorstellungen. Doch sind bei der Behandlung der Dispersion gewisse, wie uns scheint, unerlaubte Vernachlässigungen gemacht worden, die das Charakteristische der zu erwartenden Erscheinungen gerade haben verschwinden lassen.

2. Die Dispersion des linearen harmonischen Oszillators nach der klassischen Theorie. Des besseren Zusammenhanges wegen möge entschuldigt werden, wenn im folgenden einige trivial gewordene Überlegungen nochmals gebracht werden.

Die Zerstreuung einer natürlichen, monochromatischen Strahlung durch einen linearen harmonischen Oszillator wurde in der Optik im wesentlichen mit Hilfe der folgenden Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x} + k_0\dot{x} + a^2 x &= A\cos \nu t, \\ \left(\frac{a^2}{m} &= \nu_0^2\right) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

* Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Wien der Deutschen Phys. Ges. am 24. Juni 1930.

behandelt, deren Symbole wohl keiner weiteren Erläuterung mehr bedürfen. Die vollständige Lösung* dieser Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} x = {} & \frac{A\cos(\nu t - \varphi)}{m\sqrt{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \frac{k_0^2\nu^2}{m^2}}} + C\cos(\nu_0 t + \delta)\, e^{-\frac{k_0}{2m}t} \\ & \left[\operatorname{tg}\varphi = \frac{k_0\nu}{m(\nu_0^2 - \nu^2)}\right] \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

enthält dann die beiden Konstanten C, δ zur Bestimmung der Anfangsbedingungen. Sei etwa für $t = 0$, $x = \dot{x} = 0$, so gilt

$$\left.\begin{aligned} C\cos\delta &= -\frac{A\cos\varphi}{m\sqrt{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \frac{k_0^2\nu^2}{m^2}}}, \\ C\nu_0\sin\delta &= \frac{A\nu\sin\varphi}{m\sqrt{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \frac{k_0^2\nu^2}{m^2}}}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Amplitude der *freien Schwingung* C ist also *von derselben Größenordnung* wie die Amplitude der *erzwungenen Schwingung*. Diese wieder wächst bekanntlich mit Annäherung von ν an ν_0.

Für die Behandlung der Dispersionserscheinungen hat man nun im allgemeinen auf die Berücksichtigung der freien Schwingung verzichtet, da diese nach kurzer Zeit abklingt, und sich nur auf die Behandlung der erzwungenen beschränkt. Man erhält so die mit den Experimenten im allgemeinen übereinstimmende Tatsache, daß die Frequenz des Streulichtes gleich der des einfallenden Lichtes ist.

Unserer Meinung nach ist die Vernachlässigung des der freien Schwingung entsprechenden Termes nicht ohne weiteres gestattet. Der hier verwendete Ansatz für eine natürliche monochromatische Spektrallinie ist eine Überidealisierung der in der Natur gegebenen Lichtquellen. Auch nach der klassischen Theorie hat man sich die einfallende quasi-monochromatische Strahlung aus den Schwingungen vieler Oszillatoren zusammengesetzt zu denken, so daß diese Strahlung im allgemeinen *Phasenunregelmäßigkeiten* enthalten wird. *Eine* Möglichkeit, die dem Verhalten

* Dabei haben wir in der freien Schwingung den Einfluß der Dämpfung auf die Eigenfrequenz als verschwindend klein angenommen, wie es den Tatsachen entspricht. Ihre Berücksichtigung würde an den weiteren Schlüssen nichts ändern.

der wirklichen Lichtquelle sicher schon näherkommt, bestünde z. B. darin, die Strahlung einer jeden Lichtquelle in der Gestalt

$$A e^{-\gamma t} \cos \nu t$$

anzusetzen. Wir kommen auf die Frage nach diesen möglichen Ansätzen für die von einem Oszillator herrührende Strahlung weiter unten noch zurück und behandeln hier nur der Anschaulichkeit halber einen ganz bestimmten Ansatz, nämlich den eines beiderseitig abgehackten, in der Zwischenzeit harmonischen Wellenzuges, der also von der Gestalt

$$\begin{aligned} t < 0, &\quad K = 0, \\ T \geqq t \geqq 0, &\quad K = A \cos \nu t, \\ t > T, &\quad K = 0, \end{aligned}$$

ist. Die auffallende Strahlung soll sich dann als Superposition vieler solcher voneinander unabhängiger Wellenzüge darstellen lassen.

Behandeln wir zunächst den Oszillator unter Einfluß eines einzigen abgehackten Wellenzuges. Dann wird die Lösung der Schwingungsgleichung folgendermaßen aussehen:

$$\begin{aligned} t < 0, &\quad x = 0, \\ T \geqq t \geqq 0, &\quad x = a \cos (\nu t + \varepsilon) + b e^{-\frac{k_0}{2m} t} \cos (\nu_0 t + \delta), \\ t > T, &\quad x = C e^{-\frac{k_0}{2m}(t-T)} \cos (\nu_0 t + \vartheta), \end{aligned}$$

wobei die Bedeutung der Konstanten sich aus dem früher Gesagten leicht ergibt. Diese Ausdrücke kommen so zustande, daß nach Aufhören der äußeren Kraft die dann noch bestehende Energie der erzwungenen Schwingung in Form einer freien Schwingung allmählich in Strahlung umgewandelt wird. Wenn die Zeit, in der die freie Schwingung des Oszillators abklingt, von derselben Größenordnung ist wie die Zeit T, so sind in der Streustrahlung die Frequenzen ν und ν_0 angenähert im gleichen Ausmaß vertreten. Ganz ähnlich würde das Resultat lauten, wenn wir auch die erregende Kraft exponentiell gedämpft angesetzt hätten.

Superponieren wir nun eine große Anzahl derartiger Einzelschwingungen und lassen wir die Strahlung eine lange Zeit auf den Oszillator wirken, so berechnet sich das mittlere Quadrat der Amplitude der freien bzw. erzwungenen Schwingung am einfachsten nach einer der bekannten Einsteinschen Überlegung in der Theorie der Brownschen Bewegungen nachgebildeten Methode: Bei jedem Phasensprung, d. h. jedesmal, wenn

sich die äußere Kraft um eine plötzlich einsetzende Schwingung von der Gestalt

$$A \cos (\nu t + \delta)$$

vergrößert, ändert sich das Amplitudenquadrat C^2 der freien Schwingung im Mittel um den Betrag

$$\overline{(\Delta C)^2} = \frac{A^2}{m^2\left[(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \frac{k_0^2 \nu^2}{m^2}\right]} \cdot \frac{\nu^2 + \nu_0^2}{2\nu_0^2}. \tag{4}$$

Dies berechnet sich folgendermaßen: Der Oszillator führe unter Einfluß beliebiger Kräfte eine beliebige Bewegung aus; diese soll analytisch etwa durch den Ausdruck $f(t)$ gegeben sein. Zur Zeit $t = t_0$ sei seine Elongation und Geschwindigkeit gleich $f(t_0)$ bzw. $f'(t_0)$. In diesem Augenblick setze die neue Kraft $A \cos(\nu t + \delta)$ ein. Dann lautet die Lösung der Bewegungsgleichung

$$x = f(t) + g(t),$$

wobei $g(t)$ durch den Ausdruck (1) gegeben ist. Die freie Schwingung hat sich demgemäß um den Ausdruck (3) vergrößert; durch Quadrieren und Mitteln erhält man leicht die Beziehung (4). Wir erinnern daran, daß

$$\frac{A^2}{m^2\left[(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \frac{k_0^2 \nu^2}{m^2}\right]} = D^2$$

das Amplitudenquadrat der erzwungenen Schwingung unter Einfluß einer Elementarwelle ist.

Im stationären Zustand, d. h. bei genügend langer Bestrahlung des Oszillators erhalten wir dann für das mittlere Amplitudenquadrat der freien Schwingung die folgende Gleichung. Es muß $\overline{C^2}$ zur Zeit t gleich $\overline{C^2}$ zur Zeit $t + \tau$ sein, oder in Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \overline{C^2} &= (C - \gamma_0 C\tau + \Delta)^2, \\ \left(\gamma_0 &= \frac{k_0}{2m}\right). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Darin trägt $\gamma_0 \tau$ der gleichmäßigen Dämpfung (analog der Reibungskraft in der Theorie der Brownschen Bewegung) und Δ den Phasensprüngen (analog den unregelmäßigen Stößen) Rechnung. Es bedeutet Δ die durch die Phasensprünge in der Zeit τ bewirkte unregelmäßige Änderung der Amplitude. Dann liefert Ausquadrieren die Beziehung

$$\overline{C^2} = \frac{\overline{\Delta^2}}{2\gamma_0 \tau} \tag{6}$$

Die Größe $\overline{\Delta^2}$ berechnet sich nun wegen (4) folgendermaßen. Wenn die mittlere Intensität des Lichtstrahls gleich NA^2 (N Elementarwellen) ist, so treten in der Zeiteinheit, da jede Elementarwelle $T\nu = Z$ Schwingungen umfaßt, N/T Phasensprünge auf. Doch ist das mittlere Quadrat der Amplitudenänderung bei einem Phasensprung nur D^2, also das Änderungsquadrat in der Zeiteinheit gleich

$$\overline{\Delta^2} = \frac{ND^2}{T}\,\frac{\nu^2+\nu_0^2}{2\nu_0^2}. \tag{7}$$

So ergibt sich schließlich für das Amplitudenquadrat der freien Schwingung als Funktion des Amplitudenquadrats der erzwungenen Schwingung ND^2

$$\overline{C^2} = \frac{ND^2}{2\gamma_0 T}\,\frac{\nu^2+\nu_0^2}{2\nu_0^2}. \tag{8}$$

Es ist also nicht richtig, daß die freie Schwingung im Zeitmittel zu vernachlässigen ist. Im allgemeinen wird sie von der gleichen Größenordnung sein, wie die erzwungene Schwingung. Die Zahl T ist im wesentlichen der Dämpfungskonstante γ desjenigen Oszillators verkehrt proportional zu setzen, der als Lichtquelle dient, so daß wir die Beziehung (8) auch in der Gestalt

$$\overline{C^2} = \frac{ND^2\gamma}{2\gamma_0}\,\frac{\nu^2+\nu_0^2}{2\nu_0^2}$$

schreiben können. Wegen der Symmetrie zwischen γ und γ_0 sind also mindestens bei diesem Modell einer Lichtquelle freie und erzwungene Schwingung von der gleichen Größenordnung. Jedenfalls läßt sich, wenn etwa einmal das Verhältnis der freien zur erzwungenen Schwingung besonders ungünstig sein sollte, dieses durch Vertauschung von Lichtquelle und Resonator gerade umkehren. Der wesentliche Punkt liegt in dem bekannten Umstand, daß bei jeder Phasenunregelmäßigkeit die freie Schwingung neu angeregt wird und demgemäß die Streustrahlung im Zeitmittel die beiden Frequenzen ν und ν_0 mit Intensitäten gleicher Größenordnung enthalten wird.

3. Methode der Fourierzerlegung. Zum Zwecke der quantentheoretischen Übersetzung der hier gewonnenen Resultate ist vielleicht die Methode der Fourierzerlegung noch handlicher. Jede natürliche Spektrallinie läßt sich durch ein Fouriersches Integral darstellen, so z. B. der früher betrachtete, beiderseits abgehackte Wellenzug $\sin \nu t$ durch den Ausdruck

$$f(t) = \int_0^\infty d\mu \sin\mu\left(t-\frac{T}{2}\right)\frac{\sin\frac{\mu T}{2}}{\mu^2-\nu^2}. \tag{9}$$

In diesem Fourierintegral treten nun *prinzipiell* alle Frequenzen von 0 bis ∞ auf. Bei Betrachtung der natürlichen Linienbreite der Strahlung hat man sich bisher im wesentlichen auf die dem Maximum der Spektralverteilung sehr nahegelegenen Partien

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \sim 10^{-3}$$

beschränkt, da der Intensitätsabfall auch nur in einiger Entfernung so stark ist, daß er sich jeder Beobachtung entzieht. Man hat deswegen auch bei der Behandlung von Dispersionserscheinungen im allgemeinen so getan, als ob man die von dem Spektralmaximum einigermaßen entfernt liegenden Gebiete vernachlässigen könnte. Doch ist dies im allgemeinen unberechtigt. Zwar ist, um das konkrete Beispiel des abgehackten Wellenzuges zu betrachten, die Intensität in einiger Entfernung vom Maximum, etwa an der Stelle ν_0, selber nur von der Größenordnung $\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}$ also etwa für $T \sim 10^8 \cdot 1/\nu$ nur mehr etwa 10^{-16} der Maximalintensität, doch tritt dafür diese minimale Amplitude *in Resonanz mit der Eigenschwingung* des bestrahlten Oszillators. und zwar zeigt jetzt die ganz analog verlaufende Rechnung mit Hilfe von (1) und (3), daß der bei der Amplitude der erzwungenen Schwingung hinzukommende Nenner

$$\frac{1}{\sqrt{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \frac{k^2 \nu^2}{m^2}}}$$

den Verkleinerungsfaktor der Amplitude der einfallenden Strahlung gerade kompensiert, so daß nur noch das Verhältnis $1/\gamma_0 T$ bzw. γ/γ_0 übrigbleibt. Die große Amplitude der einfallenden Welle von der Frequenz ν liefert wegen des geringen Ansprechens des Oszillators von der Frequenz ν_0 *eine Bewegung von derselben Größenordnung*, wie die kleine Amplitude im Frequenzbereich ν_0, dank der Resonanz des bestrahlten Systems.

Wir möchten noch besonders darauf hinweisen, daß wir bei Unkenntnis der Natur der Lichtemission auch eine quasi-monochromatische Strahlung angeben können, die kein merkliches Auftreten freier Schwingung hervorrufen würde. Wenn z. B. die einfallende Welle von der Gestalt

$$\cos \nu t (1 - e^{-\alpha t}) e^{-\gamma t}$$

ist, also allmählich anklingt, so reduziert sich die Amplitude der freien Schwingung, d. h. bei der Fourierzerlegung nehmen die Koeffizienten in einiger Entfernung vom Linienschwerpunkt rapide ab. Um also exakte

Aussagen über das Auftreten der freien Schwingung zu machen, müssen wir Kenntnisse über die spektrale Zerlegung der Lichtwelle haben. Umgekehrt kann auch die experimentelle Bestimmung des hier erwähnten Streueffekts Anhaltspunkte über dieses Verhalten der Spektrallinien in merklicher Entfernung von ihrem Intensitätsschwerpunkt liefern.

4. Quantentheoretische Deutung. Die quantentheoretische Behandlung dieser Erscheinung ergibt sich ohne weitere Rechnung ganz von selbst, wenn wir uns der Methode der Fourierzerlegung bedienen. Hierzu ist es nach den Schlußsätzen des vorigen Paragraphen notwendig, eine Kenntnis über die Spektralverteilung der Linien in merklicher Entfernung vom Linienschwerpunkt zu besitzen. Hier zeigt nun die Quantentheorie*, daß nach der Diracschen Behandlung der Lichtemission die Intensitätsverteilung um eine monochromatische Spektrallinie von der Gestalt

$$W(\nu)\,d\nu = \frac{C\,d\nu}{\sqrt{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \gamma^2}}$$

ist. Dieser Ausdruck stimmt in seiner Bauart mit dem für einen klassischen Oszillator gültigen überein, nur hat die Größe γ^2 eine etwas andere Bedeutung. Der Ausdruck kann nicht beliebig große Gültigkeit beanspruchen, da sonst das Integral

$$\int_0^\infty \nu W(\nu)\,d\nu$$

divergieren würde. Trotzdem darf er für alle Bereiche von ν, die von derselben Größenordnung wie ν_0 sind, nach der Art seiner Herleitung wohl Richtigkeit beanspruchen. Da er mit (8) übereinstimmt, gelten für das Verhältnis der Intensität der freien und erzwungenen Schwingung alle auf Grund der klassischen Theorie gemachten Aussagen.

5. Zur experimentellen Bestätigung. Der im vorigen geschilderte Effekt scheint bisher nicht beobachtet zu sein. Für allle optischen Experimente besteht die Schwierigkeit, daß der Effekt relativ intensitätsschwach ist, da ja auch die *Intensität der erzwungenen Schwingung für Gase* nur gering ist und man zur Verstärkung des Effekts wohl relativ nahe an die Eigenfrequenz herangehen müßte. Auch besteht das Hindernis der Eigenabsorption.

Vielleicht liegt der Fall im Röntgengebiet günstiger. Dort würde der Effekt etwa folgendermaßen aussehen: Ein Atom, dessen K- und

* W. Weisskopf u. W. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930; F. C. Hoyt, Phys. Rev. **36**, 380, 1930.

L-Schale voll und dessen M-Schale teilweise besetzt ist, werde mit quasimonochromatischer Strahlung bestrahlt, deren $h\nu$ etwa knapp unterhalb der Energiedifferenz $K - M$ liegt. Dann wird die Streustrahlung neben der Frequenz ν noch Frequenzen $K - L$, $L - M$ enthalten. Diese werden dadurch zustande kommen, daß wegen der natürlichen Breite der Spektrallinien auch bei merklicher Differenz zwischen $h\nu$ und $K - M$ noch eine reine Absorption $K \to M$ auftreten wird, die dann von Übergängen $L \to K$, $M \to L$ begleitet ist. Hierdurch würde bei der Dispersion ein für die Eigenfrequenz des Atoms charakteristisches Weicherwerden der Streustrahlung zu beobachten sein.

Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen.

Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von H. Schmolke.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

Entgegen der Meinung von Herrn H. Schmolke wird darauf hingewiesen, daß auch bei unterkühlten Phasen der Entropiebegriff aufrechterhalten werden kann.

In einer vor kurzem erschienenen interessanten Notiz* hat Herr H. Schmolke darauf hingewiesen, daß bei unterkühlten Phasen der Begriff der Entropie seinen Sinn verliert, weil die Anwendung dieses Begriffes die Möglichkeit eines reversiblen Überganges aus einem Zustande in einen anderen voraussetzt, während eben bei unterkühlten Phasen diese Möglichkeit nicht vorhanden ist.

Daß der Anwendung des Entropiebegriffes in diesen Fällen gewisse Schwierigkeiten gegenüberstehen, geben wir völlig zu. Doch erscheint es uns möglich, in diesen Fällen den Entropiebegriff zu retten.

Rein mathematisch gesprochen kann der Entropiebegriff solange ohne Schwierigkeiten angewandt werden, als das Integral:

$$\int_0^{T_1} \frac{c\,dT}{T} \tag{1}$$

einen Sinn hat *und dabei eindeutig ist.* Nun liegt eben bei unterkühlten Phasen der Fall vor, daß dies Integral mehrdeutig ist und dabei *unendlich vieldeutig.* Denn das Integral (1) ist nur dann eindeutig, wenn c eine eindeutige Funktion von T ist. Betrachtet man aber bei der nämlichen Temperatur einen Stoff im kristallin-festen Zustand und im unterkühlt-flüssigen, so hat c in beiden Fällen verschiedene Werte. Deshalb ist das Integral (1) nicht eindeutig. Und da die Zweideutigkeit von c in einem endlichen Temperaturintervall stattfindet, so hat (1) unendlich viele Werte in jedem Punkte dieses Gebietes, je nach dem gewählten Integrationswege, deren es unendlich viele gibt. Der Sachverhalt ist schematisch in Fig. 1 dargestellt und einige der möglichen Integrationswege durch Punktierung gezeigt.**

* ZS. f. Phys. **64**, 714, 1930.

** Der Sprung von c beim Schmelzpunkt ist bei einigen Stoffen positiv, bei anderen negativ.

Nun ist jedoch der Sachverhalt nicht ganz so schlimm, denn von allen möglichen Integrationswegen läßt sich ein ausgezeichneter Weg wählen. Man betrachte nämlich den folgenden Vorgang. Man erwärme die kristallinische Phase von $T = 0$ bis zu deren Schmelztemperatur T_s, und um noch allgemeiner zu sein, erwärme die Schmelze weiter bis zu einer beliebigen Temperatur T'. Dann kühle man die Schmelze auf die Temperatur T_1 so schnell ab, daß sie unterkühlt bleibt. Den Wert des auf diesem Wege, $0ABCD$, erhaltenen Integrals (1), welcher übrigens, wie leicht einzusehen, von T' unabhängig ist, bezeichnen wir als Entropie der unterkühlten Schmelze bei der Temperatur T_1.

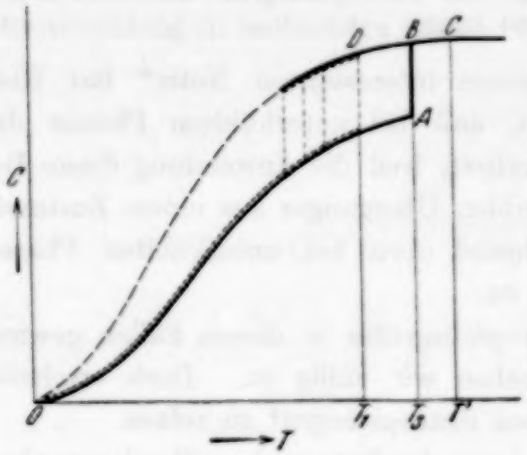


Fig. 1.

Beim ersten Anblick mag solch eine Definition ganz willkürlich erscheinen. Sie hat aber einen guten physikalischen Grund. Denn der betrachtete Weg ist auch der einzige Weg, auf welchem man den Stoff aus dem kristallinischen Zustande bei $T = 0$, welcher als Nullpunkt der Entropie betrachtet wird, reversibel in den unterkühlten Zustand bei $T = T_1$ überführen kann. Denn man kann die unterkühlte Phase auf T' erhitzen und dann durch passende (genügend langsame) Abkühlung erreichen, daß sie bei T_s kristallisiert und daß deshalb die weitere Abkühlung längs der kristallinen Kurve verläuft.

Faßt man das Problem von dem von H. Schmolke betrachteten Standpunkte auf, so handelt es sich darum, ob man einen reversiblen Weg finden kann, auf welchem man die kristalline Phase bei $T = 0$ in die unterkühlte bei $T = T_1$ überführen kann. Und obwohl, wie Schmolke ganz richtig bemerkt, im allgemeinen die Umwandlungsprozesse bei unterkühlten Phasen irreversibel sind, gibt es doch einen Weg, nämlich den oben betrachteten, auf welchem man das Gewünschte erreichen kann.

Dies alles gilt für den Fall, daß die Unterkühlung nur in einem endlichen Temperaturintervall stattfinden kann. Läßt man die Möglichkeit zu, daß die Phase bis auf $T = 0$ unterkühlt bleiben kann, was der gestrichelten Linie in Fig. 1 entspricht, so fallen überhaupt die Schwierigkeiten fort, denn dann ist das Vorhandensein eines reversiblen Integrationsweges zwischen $T = 0$ und $T = T_1$ offenbar.

East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Research Labor., Nov. 1930.

Zur Frage der durch Wechselspannung erzeugten Kapillarwellen an dielektrischen Flüssigkeiten und ihrer Anwendbarkeit zur Frequenzmessung.

Von **Marin Katalinić** in Zagreb.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1930.)

In der Einleitung bespricht der Verfasser die Unterschiede, welche zwischen seinen Versuchen über die elektrisch erregten Schwingungen von Quecksilbertropfen und den Kapillarwellenversuchen von H. Schultze bestehen. In der Arbeit werden neue Beobachtungen über die auf die Schultzesche Weise erregten Kapillarwellen mitgeteilt. Insbesondere werden die Bedingungen festgestellt, unter welchen die ursprünglich der doppelten Spannungsfrequenz gleiche Wellenfrequenz durch die halb so große verdrängt wird. — Es wird nachgewiesen, daß dieselbe Erscheinung auch von H. Schultze beobachtet, aber als eine stroboskopische Vortäuschung gedeutet wurde. Der Einfluß der sekundären kapillaren Störungen am Menisktus wird untersucht. Die Erscheinungen im Petroleum und im Terpentin verlaufen auch unipolar. Die genannte Zurückdrängung wird auf Raumladungsbildung zurückgeführt. Die Vorsichtsmaßnahmen bei der Verwendung der Kapillarwellenmethode zur Frequenzmessung werden erörtert.

1. In seinem Bericht über meine in dieser Zeitschrift unlängst erschienene Arbeit betreffend stehende Wellen, welche an Quecksilbertropfen durch Wechselspannung unter Einwirkung des Johnsen-Rahbekschen Effektes erzeugt werden*, hat Herr R. Jaeger** die Meinung ausgesprochen, die Erscheinungen seien denen *ganz ähnlich*, die bei der elektrischen Erregung von Kapillarwellen beobachtet werden, wobei an die bekannten Versuche von H. Schultze*** gedacht wird. Zum Beweis der Ähnlichkeit wird dort hervorgehoben, daß bei der Erzeugung derselben auch der eine Pol der Wechselstromquelle an einen dünnen Draht gelegt wird, der von oben in die Flüssigkeit hineinragt, während der andere Pol der Unterlage der Flüssigkeit zugeführt wird.

Diese Behauptung des Herrn R. Jaeger hat wenig Anhalt. Davon abgesehen, daß bei meinen Versuchen die Schwingungen in dem einen der Kondensatorbeläge (der Quecksilbertropfen), bei Schultzeschen Versuchen dagegen in dem Zwischenmedium stattfinden****, besteht zwischen

* M. Katalinić, ZS. f. Phys. **60**, 795, 1930.

** Phys. Ber. **11**, 1242, 1930.

*** Siehe die Fußnote * auf S. 535.

**** Über eine andere Erscheinungsgruppe, wobei Kapillarwellen an der Oberfläche der dielektrischen Flüssigkeiten durch elektrisch erregte elastische Schwingungen einer dünnen Drahtelektrode erzeugt werden, soll nächstens an einer anderen Stelle berichtet werden.

beiden Erscheinungsgruppen eine Ähnlichkeit nur insofern, als es sich in beiden Fällen um Oberflächenwellen handelt, die durch elektrostatische Kräfte erregt werden. Die qualitativen und die quantitativen Unterschiede dagegen — diese letzteren die Frequenz der erregten Schwingungen betreffend — sind bedeutend.

Ein formeller Unterschied besteht nun bereits in der Versuchsanordnung insofern, als bei meinen Versuchen die dünne Drahtelektrode *von oben* nicht eingeführt zu werden braucht; tatsächlich ist sie so auch nicht verwendet worden.

Dieser Drahtelektrode fallen übrigens in beiden Fällen ziemlich verschiedenartige Rollen zu. In meinen Versuchen diente sie lediglich dazu, den Quecksilbertropfen mit dem einen der Pole der Spannungsquelle zu verbinden. Die ursprünglichen Schwingungen kommen nicht an der Eintauchstelle, sondern anderswo* zustande, und das Wellenbild hängt weder von der Eintauchtiefe noch von der Lage des Berührungspunktes ab. Deswegen konnte der dünne Draht, um das Projektionsbild nicht zu stören, ganz seitwärts, an die Schieferplatte anliegend, in Berührung mit dem Tropfen gebracht werden**. Bei den Versuchen von H. Schultze dagegen bildet der Punkt, wo die Drahtelektrode in die dielektrische Flüssigkeit eintaucht, bzw. seine unmittelbare Umgebung, die Stelle, wo die Schwingungen entstehen; er ist der Quellpunkt des sich konzentrisch ausbreitenden Wellensystems. Folglich verschiebt sich das ganze Wellensystem bei einer Verschiebung des Berührungspunktes***. Andererseits ändert sich das Wellenbild mit der Eintauchtiefe der Drahtelektrode stark, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ; darauf wird später eingegangen.

Während bei meinen Versuchen der bekannte plötzliche Potentialsprung in der Übergangsschicht, welcher den Johnsen-Rahbekschen Effekt kennzeichnet, maßgebend ist, findet in der Nähe der Drahtelektrode in den dielektrischen Flüssigkeiten ein zwar wegen der Verengung des Flüssigkeitsweges steiler, aber durchaus stetiger Potentialabfall statt (Fig. 15). Daß hier diesbezüglich noch ein tiefer greifender Unterschied vorliegt, geht aus dem später Gesagten klar hervor (Ziff. 8).

Endlich ist die Ausbildung der Kapillarwellen an leichtflüssigen hochisolierenden dielektrischen Flüssigkeiten, wie Petroleum und Terpentin,

---

* Siehe Katalinić, a. a. O., S. 805—806.

** Eben aus den angeführten Gründen erschien es mir unnötig, auf dieses mir damals als selbstverständlich erscheinende Detail in der Arbeit ausdrücklich hinzuweisen.

*** Darauf beruht die Aufspaltung des Wellensystems, wie sie in der Fig. 3 der in der obigen Fußnote angekündigten Mitteilung dargestellt ist.

auch eine *unipolare Erscheinung*. Die breite Ringelektrode bzw. ihre Verbindung mit dem anderen Pol der Wechselstromquelle darf nämlich bei diesen Flüssigkeiten ganz weggelassen werden. Es bilden sich Kapillarwellen an der Oberfläche von Terpentin und Petroleum in kaum verminderter Stärke auch dann aus, wenn man die Glasschale nach Entfernung der Ringelektrode auf einen einige Zentimeter dicken Paraffinklotz aufsetzt und nur die eintauchende Drahtelektrode mit dem einen Pol der Hochspannungsquelle verbindet. Dieser Umstand ist H. Schultze offenbar entgangen; in seinen Mitteilungen* wenigstens begegnet man keiner diesbezüglichen Erwähnung**.

2. Nach H. Schultze ist die Frequenz der auf die von ihm angegebene Weise erregten Kapillarwellen (n) ausnahmslos der doppelten Frequenz (f) der erregenden Wechselspannung gleich. Auf dieser Beziehung $n = 2f$ ist von H. Schultze einerseits eine stroboskopische Methode zur Messung der Schlüpfung an Asynchronmotoren (bis zu den höchsten Betriebsspannungen***) ausgearbeitet worden, anderseits wird die Verwendung der Kapillarwellen zur Frequenzmessung an hochgespannten Wechselströmen anempfohlen****. Als geeignete dielektrische Flüssigkeiten werden angegeben: destilliertes Wasser im Bereich von 0,2 bis 4,0 kV mit einem Optimum bei 0,5 kV, und Terpentin mit dem günstigsten Meßbereich zwischen 5 und 8 kV. Auch Petroleum wird, ohne weitere Angaben des Meßbereiches, erwähnt.

Die Methode hat tatsächlich zur Frequenzmessung hochgespannter Wechselströme in einige der leitenden Lehrbücher ihren Eingang gefunden,

---

* H. Schultze, Elektrot. ZS. **28**, 557, 1907; ein Auszug: H. Sch., ZS. f. Instrkde. **27**, 354, 1907; ferner: Tätigkeitsber. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt, ZS. f. Instrkde. **26**, 150, 1906; **27**, 151, 1907. — Die in Elektrot. ZS. a. a. O. S. 558, Fußnote, angekündigte Veröffentlichung der genaueren Untersuchungen konnte ich in der mir zugänglichen Literatur nicht vorfinden. Sie ist auch in den Veröffentlichungen der Reichsanstalt nicht verzeichnet. Die kurze Mitteilung in den Tätigkeitsberichten (ZS. f. Instrkde. **27**, 151, 1907) konnte günstigstenfalls gleichzeitig mit der Arbeit in Elektrot. ZS. erschienen sein (Mai 1907).

** Ich möchte hier noch eine Stelle in dem erwähnten Bericht R. Jaegers berichtigen, und zwar betreffend die Darstellung der von mir zur quantitativen Untersuchung der Schwingungsvorgänge verwendeten Methode. Diese Vorgänge wurden nämlich zum Zwecke der quantitativen Auswertung nicht durch Betrachtung im bewegten Spiegel studiert, wie es R. Jaeger meint. Die diesbezüglichen Aufnahmen (Fig. 1, 2, 5, 9) sind durch die in meiner Arbeit beschriebene, auch sonst bekannte Methode der *bewegten Kamera* erhalten worden, welche auch zur visuellen Beobachtung verwendet wurde.

*** ZS. f. Instrkde. **27**, 151, 1907.

**** An allen a. O.

obwohl dabei von der Beziehung zwischen der Spannungsfrequenz und der Wellenfrequenz keine Erwähnung gemacht wird. Die Meßmethode wird allerdings in einer gegen die ursprüngliche, von H. Schultze vorgeschlagenen, veränderten Form wiedergegeben (Ausmessung der Wellenlänge statt der stroboskopischen Bestimmung der Frequenz*). Ebenso findet man bei A. H. Pfund**, welcher die auf dieselbe Weise erregten Kapillarwellen zur Demonstration der Interferenz- und Beugungserscheinungen verwendete, keine Angaben über ihre Frequenz bezüglich der Spannungsfrequenz.

Bei einer Wiederholung der Versuche von H. Schultze fielen mir nun starke, sowohl qualitative als auch quantitative Abweichungen von seinem Befunde auf, wodurch ich mich veranlaßt sah, die Erscheinungen an einigen dielektrischen Flüssigkeiten eingehend zu studieren. Die Ergebnisse werden im folgenden mitgeteilt.

Es ergab sich insbesondere, daß bei allen untersuchten dielektrischen Flüssigkeiten bei genügend hohen Wechselspannungen und bei genügend kleinen Eintauchtiefen der Drahtelektrode die Wellenfrequenz $n = 2f$ durch die halb so große $n = f$ vollständig verdrängt wird. Die untere Spannungsgrenze, bei welcher dieser Übergang stattfindet, ist bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden. Bei einer gegebenen Flüssigkeit hängt diese Grenze nur von der Eintauchtiefe (h) ab. Was aber die Verwendbarkeit der Methode besonders beeinträchtigt, ist der Umstand, daß diese Grenze bei genügend kleinen h-Werten beim Wasser innerhalb, beim Terpentin weit unterhalb der angegebenen Meßbereiche liegt. Andererseits stellen sich bei höheren Spannungen sekundäre kapillare Erscheinungen am Meniskus der gehobenen Flüssigkeit ein, wodurch Nebenwellen erzeugt werden, durch welche die Meßergebnisse vollständig gefälscht werden können. Folglich wird die Methode eben in dem Bereich der höheren Spannungen unverläßlich, für welche sie bestimmt war.

Außer den erwähnten Flüssigkeiten wurde die Untersuchung noch auf Äthyl- und auf Methylalkohol ausgedehnt, welche bezüglich der Werte ihrer Dielektrizitätskonstanten dem Wasser näher stehen. Da ursprünglich nur eine Untersuchung der Zuverlässigkeit der Schultzeschen Methode zu dem Zwecke der Frequenzmessungen geplant war, wurden keine besonderen Vorsorgen bezüglich der chemischen Reinheit der verwendeten

---

* W. Jaeger, Elektrische Meßtechnik, S. 439, Leipzig 1917; F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., S. 638, 15. Aufl., Leipzig u. Berlin 1927. L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. Magn. V, S. 129. Leipzig, J. Wiesent, 1928.

** A. H. Pfund, Phys. Rev. **32**, 324, 1911.

Flüssigkeiten getroffen. Demzufolge wurden als solche bloß reinste im Handel erhältliche Erzeugnisse verwendet.

Die Versuchsanordnung entsprach grundsätzlich der von H. Schultze beschriebenen* (Fig. 1). Die stroboskopische Scheibe S (mit ein, zwei oder vier engen Schlitzöffnungen versehen) war auf die Achse eines kleinen Gleichstrommotors aufgesetzt, welcher bei aufgesetzter Scheibe Umdrehungszahlen über 3000/Minute erreichen konnte. Als Synchronisierungsnormale diente eine hinter der stroboskopischen Scheibe angebrachte Glimmlampe (G). Bei einem Teil der Versuche war sie unmittelbar in den Netzstrom geschaltet. Bei den Bestimmungen der Phasenzugehörigkeit der Hebungen und der Senkungen am Meniskus war sie über einen Flüssigkeitswiderstand (Äthylalkohol) an die sekundäre Wicklung des Hochspannungstransformators (Tr) geschaltet. Die Frequenz f der angelegten Wechselspannung betrug 49,5 Per./sec mit leichten Schwankungen gegen 50,0 Per./sec; im folgenden wird sie als 50,0 Per./sec angenommen. Durch Einschaltung eines Regeltransformators zwischen dem Netzstrom und Tr war es ermöglicht, mit beliebig hohen Spannungen zu arbeiten; über 5,8 kV effektiv ist man aber nicht hinaufgegangen. Die Spannungen wurden bis 3 kV elektrometrisch gemessen; darüber wurden sie aus den primären Spannungsangaben ermittelt.

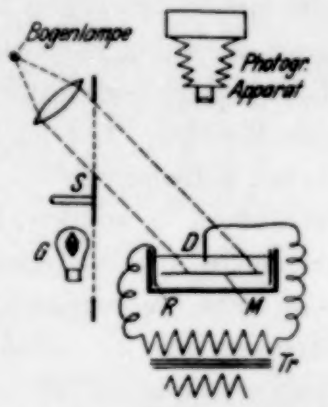


Fig. 1.

Die dünne Drahtelektrode (D) bestand meist, bei den Aufnahmen ausschließlich, aus Platindraht ($2r = 0{,}2$ mm), dessen Länge so bemessen war, daß das Drahtstück keine elektrisch erregten elastischen Schwingungen** ausführen konnte. Sonst wurden bei der Untersuchung des Einflusses der Drahtdicke verschiedene Kupferdrähte verwendet.

Die beigegebenen Abbildungen sind Positivbilder der während des stroboskopischen Stillstandes gemachten Momentaufnahmen der Projektionen der Wellensysteme auf eine 2,5 cm unterhalb der Oberfläche liegende Milchglasscheibe (M). Sämtliche Aufnahmen sind in der gleichbleibenden Verkleinerung 0,78 gemacht worden. Die jeweilige stroboskopische Belichtungsfrequenz (s) ist unterhalb der Figuren verzeichnet. Durch die stroboskopische Scheibe fiel dabei unter beinahe 55° Neigung gegen die Horizontale ein paralleles Strahlenbündel aus einem mit 8 Amp. gespeisten

* Elektrot. ZS., a. a. O.

** Siehe die Fußnote **** auf S. 533.

Gleichstromlichtbogen, während die Aufnahmen aus fast senkrechter Richtung gemacht wurden. Die Verwendung von höchstempfindlichen Platten* ermöglichte eine Herabsetzung der Expositionszeiten (t) auf 0,2 bis 0,04 Sekunden, wodurch gute Aufnahmen auch der bei hohen Spannungen beim Wasser und insbesondere bei beiden Alkoholarten stark unruhigen Wellenbilder möglich waren. Bei den Aufnahmen am Terpentin mußte dabei allerdings wegen der stärkeren Lichtabsorption die Stromstärke auf 12 Amp. erhöht werden.

3. Die Wellenfrequenz kann auf zweierlei Weisen bestimmt werden: entweder durch unmittelbare stroboskopische Bestimmung der Frequenz n der ursprünglichen Schwingungen des Meniskus um die Drahtelektrode, oder durch die Beobachtung der Änderungen, die im Wellenbild eintreten, falls die stroboskopische Belichtungsfrequenz s von dem Wert $s = f$ auf den Wert $s = 2f$ erhöht wird. Die Wellenbilder, welche von der ursprünglichen Schwingungsfrequenz $n = 2f$ herrühren, bleiben dabei wesentlich unverändert. Bei den Wellenbildern dagegen, welche der ursprünglichen Meniskusfrequenz $n = f$ entsprechen, tritt dabei die bekannte stroboskopische Verdopplung ein, indem das Wellenbild bei der Belichtungsfrequenz $s = 2f$ aus der doppelten Anzahl an Intensität gleicher Wellenzüge zu bestehen scheint. Im folgenden wurden beide Methoden gleichermaßen angewendet, indem die Ergebnisse der einen nochmals durch die andere kontrolliert wurden. Nur bei den niedrigsten Spannungen, wo die Beobachtung der Meniskusschwingungen unsicher wird, wurde bloß die zweite Methode angewendet.

Das Augenmerk wurde zunächst auf die Frage nach dem Ursprung der schwächeren Wellenzüge am Wasser gerichtet. Nach H. Schultze** nämlich haben je zwei aufeinanderfolgende Wellenzüge sehr verschiedene Amplituden, was darauf zurückzuführen wäre, daß das Wasser während der negativen Spannungsphase bedeutend höher an der Drahtelektrode emporgehoben wird, als während der positiven.

Daraus wäre zu folgern, daß auch im Schattenbild lichtstärkere und lichtschwächere Wellenzüge in regelmäßiger Abwechslung nacheinander folgen sollten.

Unterschiede in den Lichtstärken der verschiedenen Wellenzüge machen sich tatsächlich schon von 0,4 bis 0,5 kV an — je nach der Eintauchtiefe (h) der Drahtelektrode — bemerkbar, und sie nehmen mit der Spannung rasch zu. Dabei aber entspricht die Reihenfolge der lichtstärkeren und der

* Lumière-Opta (Antihalo).

** Elektrot. ZS., a. a. O., S. 558; ZS. f. Instrkde. **27**, 151, 355, 1907.

lichtschwächeren Wellenzüge der obigen Folgerung nicht; sie ist überhaupt unregelmäßig* (Fig. 2)**. Anderseits ist diese Reihenfolge schnellen zeitlichen Änderungen unterworfen. Bei sämtlichen Spannungen oberhalb 0,8 kV, insbesondere bei kleinen h-Werten, wandern die lichtschwächeren Wellenzüge („Nebenwellen") zwischen den lichtstärkeren („Hauptwellen") mit einer merklich verschiedenen stroboskopischen Geschwindigkeit als die Hauptwellen fort. Folglich können sie während des stroboskopischen

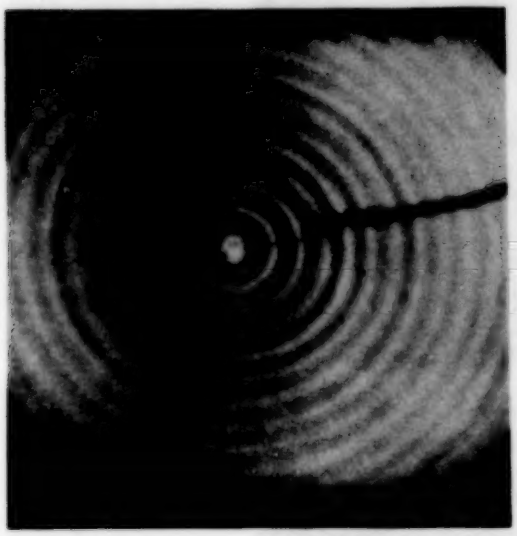


Fig. 2. Wasser.
Spannung = 1,15 kV, s = 50 Bl./sec,
t = 1 sec, h = 1,5 mm.

Fig. 3. Wasser.
Spannung = 1,15 kV, s = 50 Bl./sec,
t = 0,2 sec, h = 1,0 mm.

Stillstandes eine beliebige Lage zwischen den Hauptwellen einnehmen (Fig. 3, 4, 10, 11, 12). Aus demselben Grunde treten häufig Verdopplungen, insbesondere bei den innersten Wellenzügen ein (Fig. 4).

Bei allen Spannungswerten oberhalb 0,6 kV ändert sich das Aussehen der Wellenbilder stark, einerseits mit der Dicke der Elektrode, anderseits mit ihrer Eintauchtiefe h, indem es mit zunehmendem h immer mehr dem Aussehen bei 0,4 bis 0,5 kV ähnlich wird, mit dem Unterschied, daß dabei sämtliche Wellenzüge, besonders die Nebenwellen, viel verwaschener erscheinen.

---

* Vgl. auch die Fig. 3 in der Tafel I bei A. H. Pfund, a. a. O.

** Der verwaschene Schatten in den Figuren links oben stellt das unscharfe Bild eines stärkeren Drahtstückes dar, worauf die Drahtelektrode befestigt war. Der radiale scharfe Schatten auf den rechten Seiten der Figuren ist das Bild des Schattens von demselben Drahtstück und der Drahtelektrode. Der unterhalb des unscharfen Schattens sichtbare rundliche Fleck zwischen den Wellenzügen rührt von dem Meniskus der an der Drahtelektrode gehobenen Flüssigkeit her. Seine Projektion ist der helle Mittelpunkt des Wellensystems.

Von 1,5 kV an lassen sich die Nebenwellen bei einem gewissen h-Wert zum vollständigen Verschwinden bringen. Dies wird am besten in der Weise erreicht, daß man die Eintauchtiefe einer vorher ausgetrockneten

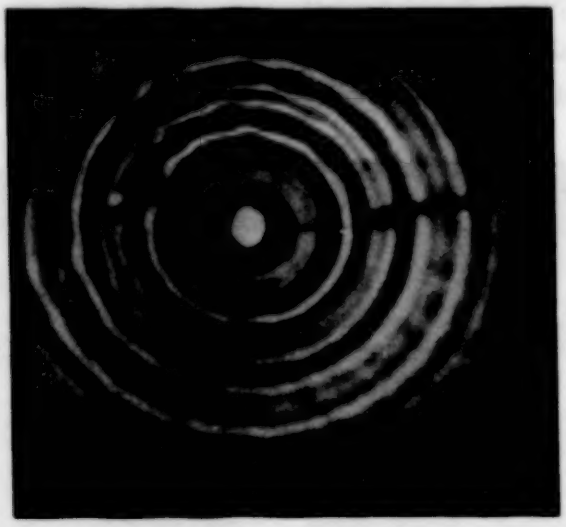


Fig. 4. Wasser.
Spannung = 1,7 kV, $s = 50$ Bl./sec, $t = 0{,}1$ sec, $h = 1{,}0$ mm.

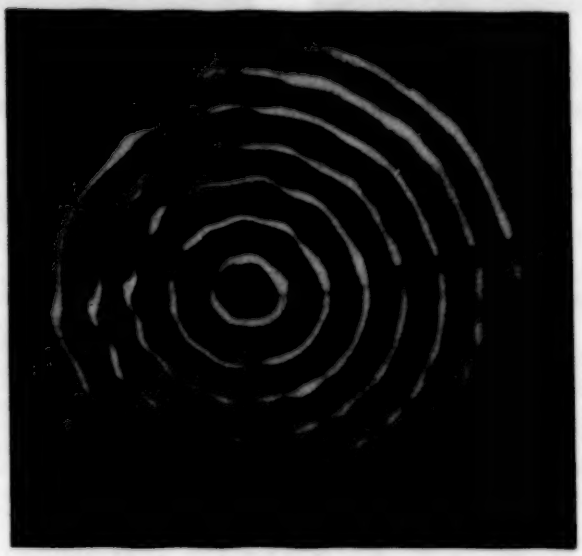


Fig. 5. Wasser.
Spannung = 1,7 kV, $s = 50$ Bl./sec, $t = 0{,}2$ sec, $h = 1{,}7$ mm.

Drahtelektrode mit Hilfe eines Getriebes, von dem kleinsten h-Wert angefangen, allmählich vergrößert. Die bei diesen Spannungswerten schon an sich schwachen Nebenwellen werden dabei anfangs immer schwächer,

bis sie bei einem Betrage h vollständig verschwinden (Fig. 5)*. Beim weiteren Einsinken der Drahtelektrode kommen sie wiederum zum Vorschein; nur sind sie dabei, wie oben erwähnt wurde, verwaschener. Beim verkehrten Verfahren, d. h. bei einer allmählichen Verkleinerung der Tiefe h oder mit einer nassen Drahtelektrode, gelingt es schwerer, die Nebenwellen zum Verschwinden zu bringen.

Alle diese Erscheinungen lassen sich nur so lange beobachten, als die stroboskopische Belichtungsfrequenz $s = f$ ist, bzw. im vorliegenden Falle, solange sie $s = 50$ Belichtungen/sec beträgt, oder von diesem Werte wenig abweicht. Bei der Belichtungsfrequenz $s = 2f$ erscheinen bei den den Fig. 2, 3, 4 entsprechenden Wellenbildern die nacheinanderfolgenden Wellenzüge

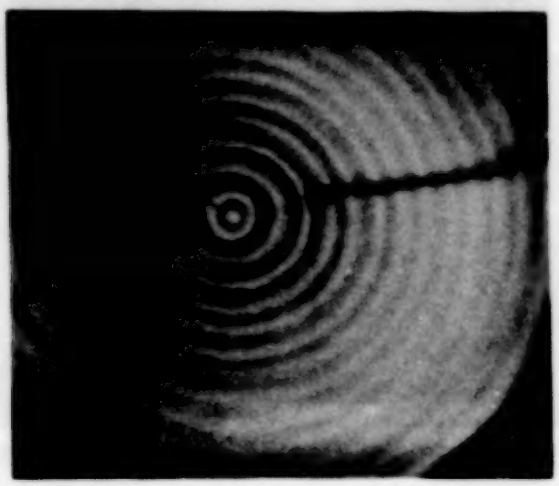


Fig. 6. Das Wellensystem der Fig. 2, bei $s = 100$ Bl./sec aufgenommen ($t = 1$ sec).

in der gleichen Lichtstärke, was als eine Folge der stroboskopischen Verdopplung anzusehen ist. Dabei können Nebenwellen als verwaschene Trabanten auftreten, wenn sie durch verdoppelte Hauptzüge nicht überdeckt werden. So stellt die Fig. 6 die Aufnahme des Wellensystems aus der Fig. 2 unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei der Belichtungsfrequenz $s = 100$ Belichtungen/sec dar. Die stroboskopische Verdopplung tritt insbesondere bei den der Fig. 5 entsprechenden Wellenbildern klar hervor, indem dabei die doppelte Anzahl der Wellenzüge zum Vorschein

---

* In der rechten Hälfte der Fig. 5 sind auch die Spuren der reflektierten Wellen sichtbar. Die Drahtelektrode wurde bei der Aufnahme absichtlich exzentrisch gehalten, um eventuelle Störungen durch konzentrisch reflektierte Wellen zu vermeiden. Reflektierte Wellen sind auch in den Fig. 4, 10 und 12 sichtbar.

kommt. So ist in der Fig. 7 das Wellensystem aus der Fig. 5 als Aufnahme bei der Belichtungsfrequenz $s = 100$ Belichtungen/sec dargestellt.

Die gleichen scheinbaren Änderungen kommen auch dann zum Vorschein, wenn man das Wellenfeld von oben durch eine Glimmlampe belichtet. Das Aussehen des Schattenbildes auf dem Milchglas ist dabei verschieden, je nachdem, ob die Glimmlampe einseitig die Belichtungsfrequenz $s = f$ (Buchstabenlampe in der zur Elektrodenfläche senkrechten Richtung) oder $s = 2f$ aufweist. Wird das Wellenfeld durch eine Buchstabenlampe derart belichtet, daß nur die eine der Buchstabenflächen der Flüssigkeitsoberfläche zugewendet ist, so erscheint ein ruhendes

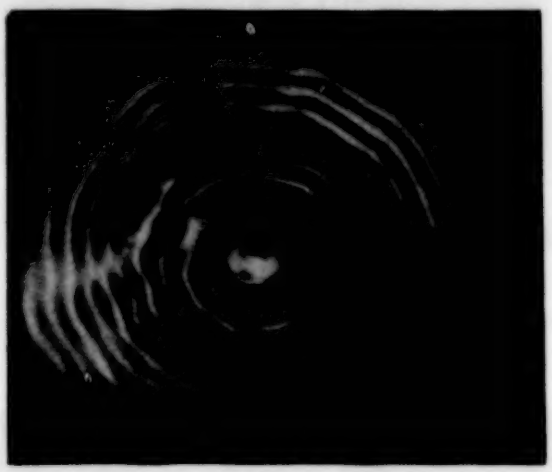


Fig. 7. Das Wellensystem der Fig. 5, bei $s = 100$ Bl./sec aufgenommen ($t = 0{,}2$ sec).

Schattenbild von der Art der Fig. 2 bzw. 5. Verdreht man aber die Buchstabenlampe aus dieser Lage um 90^0, oder belichtet man durch eine Glimmlampe mit der einseitigen Belichtungsfrequenz $s = 2f$, so geht das Schattenbild in ein den Fig. 6 bzw. 7 entsprechendes über.

Zum Vergleich können die Fig. 8 und 9 herangezogen werden, welche auf zwei von der obigen verschiedene Weisen erzeugte Kapillarwellensysteme darstellen, welche zweifellos der Wellenfrequenz $n = 2f = 100$ Per./sec entsprechen. In der Fig. 8 sind die Kapillarwellen dargestellt, welche bekanntlich auf dem Wasser oder einer beliebigen Flüssigkeit durch den von einer Spitze unter genügend hoher Wechselspannung ausgehenden elektrischen Wind erregt werden. Das Wellensystem der Fig. 9 rührt von der bloßen elektrostatischen Wechselanziehung, ohne Berührung der Flüssigkeitsoberfläche her. Dabei wurde eine 2,5 mm dicke, am unteren Ende zur Vermeidung des elektrischen Windes sorgfältig abgerundete Elektrode der Wasseroberfläche so weit genähert — ebenso auch die

Spitze (Nähnadel) im vorhergehenden Falle —, daß ein Lichtbogen eben nicht einsetzen konnte. Auf diese Weise kommen nur wechselnde elektrostatische Kräfte zum Ausdruck*. Die Lichtbogenbildung ist in beiden Fällen zu vermeiden; setzt nämlich der Lichtbogen ein, so kommt ein der Fig. 2 ähnliches Wellenbild zum Vorschein, weil dabei die verschiedenen Beweglichkeiten der positiven und der negativen Ionen in der Flüssigkeit zur Wirkung kommen. Zu bemerken ist, daß auch in der Fig. 8 ungleich lichtstarke Wellenzüge, und zwar in einer unregelmäßigen Reihenfolge, sichtbar sind**. Anderseits ist es sofort einleuchtend, daß die Wellenlänge aus der Fig. 7 beträchtlich kürzer ist, als

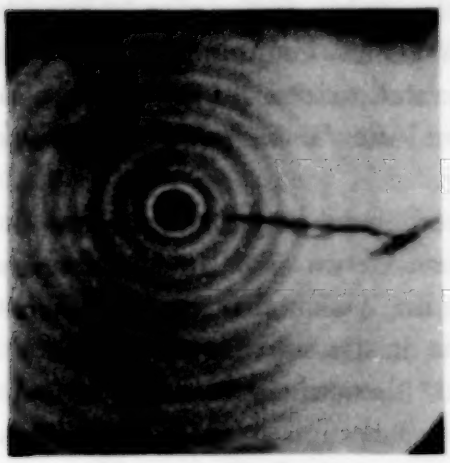


Fig. 8. Wasser.
Kapillarwellen, durch alternierenden elektrischen Wind bei 4,4 kV erregt; $s = 50$ Bl./sec, $t = 0{,}2$ sec.

Fig. 9. Wasser.
Kapillarwellen, durch bloße Wechselanziehung erregt.
Spannung 2 kV, $s = 50$ Bl./sec, $t = 0{,}2$ sec.

die Wellenlängen aus den Fig. 8 und 9. Es ergibt sich im Mittel $\lambda_7 = 0{,}83\ \lambda_8 = 0{,}8\ \lambda_9$. Darauf wird man später zurückkommen (Ziff. 4).

Schon aus dem Gesagten ist der Schluß zu ziehen, daß beim destillierten Wasser unter höheren Spannungen und bei geringen Eintauchtiefen die Wellenfrequenz nicht der doppelten Spannungsfrequenz, wie es von H. Schultze angenommen wird, sondern der einfachen Spannungsfrequenz gleich ist ($n = f$). Dieses Ergebnis wird andererseits durch unmittelbare Bestimmung der Frequenz der Meniskusschwingungen bestätigt.

In dem Bereich der Spannungen zwischen 0,4 und 0,6 kV bei allen Eintauchtiefen und in dem davon höheren Bereich bis 3 kV, aber bei großen

---

* Dafür gibt A. H. Pfund eine unipolare Schaltung an (a. a. O., Fig. 2).
** Am Negativ ist es deutlicher zu sehen.

Eintauchtiefen der Drahtelektrode, stimmen die Beobachtungen mit dem Befund H. Schultzes noch überein: die Frequenz der Meniskusschwingungen ist $n = 2f$, bzw. im vorliegenden Falle 100 Per./sec. Der negativen Spannungsphase entspricht dabei eine höhere Hebung als der positiven. Bei kleinen Eintauchtiefen ($h = 0{,}5$ bis 1,5 mm*) beginnt die Frequenz $n = f$ schon oberhalb 0,6 kV sich dadurch fühlbar zu machen, daß der Meniskus aus den Frequenzen $n = f$ und $n = 2f$ zusammengesetzte Schwingungen ausführt, wobei die der letzteren entsprechende Amplitude mit steigender Spannung oder mit der Verkleinerung von h, geringer wird. Bei 1,0 kV und den Eintauchtiefen bis $h = 1{,}0$ mm ist die Frequenz $n = 2f$ bereits vollständig verdrängt; die Schwingungen haben die reine Frequenz $n = f$ bzw. im vorliegenden Falle $n = 50$ Per./sec. Bei noch höheren Spannungen, z. B. bei 2,5 kV konnten bis $h = 4$ mm nur Schwingungsfrequenzen $n = f$ beobachtet werden. *Die Hebungen des Meniskus entsprechen dabei der negativen, die Senkungen der positiven Spannungsphase.*

Daß die Nebenwellen auch bei den höheren Spannungswerten und niedrigen h-Werten, d. h. in dem Bereich, wo die Meniskusfrequenz $n = 2f$ bereits vollständig verdrängt ist, im Wellenbilde doch erscheinen, rührt davon her, daß die Nebenwellen in diesem Bereich durch eine ganz andere Ursache hervorgerufen werden. Sie werden hier durch *sekundäre kapillare Erscheinungen* hervorgebracht, welche im obersten Teil des an der Drahtelektrode hängenden Meniskus zustandekommen. Bei noch verhältnismäßig niedrigen Spannungswerten entsteht nämlich in diesem Teil des Meniskus zuerst eine schwingende transversale Einschnürung. Von ungefähr 1,5 kV an löst sich daraus ein an der Drahtelektrode ruhendes Kügelchen ab, mit welchem sich der steigende Meniskus vereinigt, um sich von ihm beim Heruntergehen abzutrennen. Bei noch höheren Spannungen, d. h. bei größeren Meniskuserhebungen, entstehen weitere kapillare Störungen, indem entweder das Kügelchen entlang der Drahtelektrode hinauf- und hinunterpendelt, oder das Wasser während der Hebung als eine unregelmäßig schwingende, bis 4 mm hohe Säule entlang der Elektrode emporschießt.

Derartige Störungen bilden sich schwieriger aus, solange die Drahtelektrode in dem außerhalb der Flüssigkeit befindlichen Teile trocken ist. Dadurch erklärt sich die oben erwähnte Beobachtung, daß es leichter gelingt, die Nebenwellen zum Verschwinden zu bringen, wenn man die Eintauchtiefe

* Die Eintauchtiefen wurden während der Senkungen des schwingenden Meniskus gemessen.

allmählich vergrößert, als beim umgekehrten Verfahren. Es gelingt andererseits überhaupt nicht, die Nebenwellen zum Verschwinden zu bringen, solange ein Flüssigkeitskügelchen oberhalb des Meniskus sichtbar ist.

Folglich können die Nebenwellen sowohl durch Spuren der Frequenz $n = 2f$, als auch durch kapillare Störungen am Meniskus hervorgerufen werden. Aus den Beobachtungen konnte nicht festgestellt werden, ob es scharf abgegrenzte Gebiete der Spannungs- und h-Werte gibt, wo die Nebenwellen nur durch die erstere bzw. nur durch die zweite Ursache erzeugt werden. Es erscheint wahrscheinlicher, daß die kapillaren Störungen, noch bevor die Frequenz $n = 2f$ völlig zurückgedrängt ist, wirksam werden.

4. Ein der Fig. 5 ähnliches Wellenbild (Hauptwellen ohne Nebenwellen) ist auch in den erwähnten Veröffentlichungen H. Schultzes enthalten, und zwar als Fig. 16 in der Elektrotechnischen Zeitschrift* bzw. Fig. 3 in der Zeitschrift für Instrumentenkunde**. Dieses Wellenbild ist aber nach H. Schultze nur als eine besondere stroboskopische Erscheinung anzusehen, die durch eine besondere Konstruktion der stroboskopischen Scheibe zu erreichen ist, wobei die lichtschwächeren Wellen (Nebenwellen) ungesehen bleiben sollten. „Man sieht nur die Wellen mit großer Amplitude; es wird also ein System von Wellen gleicher Amplitude *vorgetäuscht*, das die doppelte Wellenlänge wie zuvor besitzt, also ein Wellensystem von der Frequenz des angelegten Wechselstroms"***.

Nun *trifft aber die Behauptung von der doppelten Wellenlänge nicht zu*, wenn man die Wellenlänge aus der Fig. 16, welche dieses vorgetäuschte Wellensystem darstellt, mit der Wellenlänge aus der danebenstehenden Fig. 15 (Wellenfrequenz 100 Per./sec) vergleicht. Die Messungen ergeben dagegen im Mittel nur $\lambda_{(16)} : \lambda_{(15)} = 1{,}62$. Vergleicht man in derselben Weise die Wellenlängen aus der Fig. 2, welche überwiegend der Frequenz 100 Per./sec entsprach, mit der Fig. 5 der vorliegenden Arbeit, so erhält man für $\lambda_{(5)}/\lambda_{(2)}$ Werte zwischen 1,58 und 1,6****.

Wird aber in der W. Thomsonschen Formel für die Geschwindigkeit der Kapillarwellen das Schwereglied außer acht gelassen, so ergibt sich als Wellenlängenverhältnis zwischen Kapillarwellen von der Frequenz n und von der Frequenz $2n$:

$$\frac{\lambda_n}{\lambda_{2n}} = \sqrt[3]{2^2} = 1{,}587\ldots$$

* a. a. O., S. 558.

** ZS. f. Instrkde. **27**, 355, 1907.

*** Elektrot. ZS., a. a. O., S. 558; H. Schultze gründet darauf eine Erweiterung seiner Methode zur Messung von Schlüpfungen bis 8%.

**** Ähnliche Messungen an den später zu besprechenden Fig. 12 und 13 der vorliegenden Arbeit ergeben für Terpentin $\lambda_{(12)} : \lambda_{(13)} = 1{,}7$.

Die angegebenen Meßergebnisse stehen also mit dieser Zahl in gutem Einklang. Es folgt dann daraus, daß es sich in der erwähnten Fig. 16 H. Schultzes nicht um eine stroboskopische Vortäuschung handelt, sondern daß jenes Wellenbild tatsächlich der Wellenfrequenz $n = f = 50$ Per./sec entsprach, ebenso wie es die Meniskusbeobachtungen für das Wellenbild der Fig. 5 in dieser Arbeit ergaben.

5. Die erwähnten kapillaren Störungen am Meniskus bilden sich am *Äthyl-* und am *Methylalkohol* in einer besonders ausgiebigen Weise aus. Dies tritt an beiden Alkoholarten schon bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen ein. So konnte die Erscheinung eines oberhalb des Meniskus

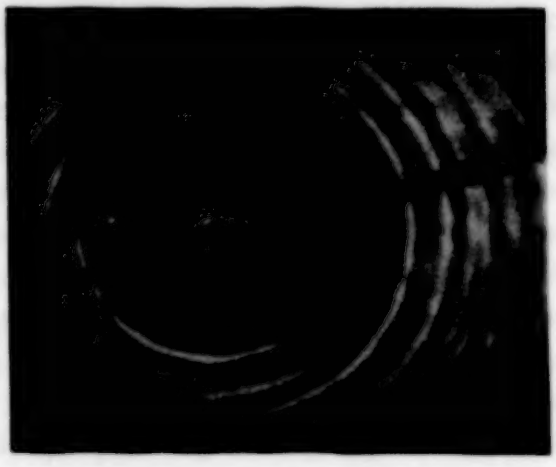


Fig. 10. Äthylalkohol.
Spannung = 1,55 kV, $s = 50$ Bl./sec, $n = 50$ Per./sec, $t = 0{,}04$ sec, $h = 1{,}5$ mm.

ruhenden Kügelchens beim Methylalkohol häufig bereits unterhalb 0,5 kV beobachtet werden. Bei davon höheren Spannungen können sich gleichzeitig zwei oder mehrere hinauf- und hinunterschwingende Kügelchen ausbilden, wodurch die Wellenbilder weitere Unregelmäßigkeiten erfahren. Die Fig. 10 stellt ein am Äthylalkohol aufgenommenes Wellenbild dar, wo vorwiegend an den inneren Wellenzügen reichliche Vervielfältigungen sichtbar sind. Beim Äthylalkohol unter den Spannungen oberhalb 3,8 kV und bei $h = 1$ bis 2 mm wird die Flüssigkeit so heftig emporgeschleudert, daß ein Tropfenregen herumgestreut wird.

Die Nebenwellen sind bei beiden Alkoholarten im allgemeinen lichtschwächer als beim Wasser; sie können aber nie zum vollständigen Verschwinden gebracht werden, eben weil sie nur von den Kapillarstörungen herrühren. Mitunter können sie dagegen am Methylalkohol so stark anwachsen, daß sie von den Hauptwellen nicht unterschieden werden können,

wodurch die Wellenfrequenz $n = 2f$ vorgetäuscht wird. Ein derartiger Fall ist in der Fig. 11 dargestellt; dabei waren oberhalb des Meniskus zwei hinauf- und hinuntertanzende Tropfen vorhanden.

Die Meniskusfrequenz beim Methylalkohol erwies sich schon von 0,4 kV an und bis $h = 2$ mm ausnahmslos als $n = f$, wobei die Hebungen der *positiven*, die Senkungen der *negativen* Spannungsphase entsprechen. Unterhalb 0,2 kV erscheinen sowohl die Neben- als auch die Hauptwellen diffus und dabei gleich lichtstark. Wegen der geringen Amplituden konnte die Frequenz der Meniskusschwingungen nicht ermittelt werden. Das Wellenbild weist aber keine Änderung auf, wenn man von der Belichtungs-

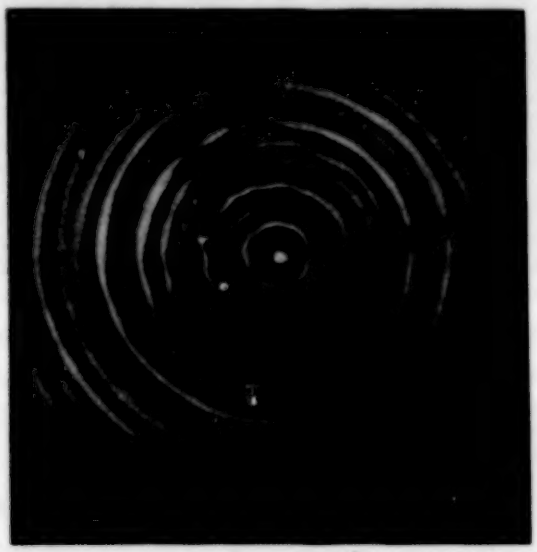


Fig. 11. Methylalkohol.
Spannung = 0,9 kV, $s = 50$ Bl./sec, $n = 50$ Per./sec, $t = 0{,}07$ sec, $h = 2$ mm.

frequenz $s = f$ auf die doppelte $s = 2f$ übergeht, woraus folglich auf die Wellenfrequenz $n = 2f$ zu schließen ist.

Der Äthylalkohol verhält sich bei kleinen Eintauchtiefen bezüglich der Wellenfrequenz dem Wasser und dem Methylalkohol ganz ähnlich: von 0,6 kV hinauf ist die Wellen- und Meniskusfrequenz der Frequenz der angelegten Spannung gleich. Es kommen anderseits eigentümliche Abweichungen vor, die darin bestehen, daß einerseits die Phasenzugehörigkeit der Hebungen und Senkungen des Meniskus veränderlich, anderseits auch die Schwingungsfrequenz $n = f$ während kurzer Zeiträume in die Frequenz $n = 2f$ übergehen kann. Innerhalb ein und desselben Versuchs bei konstant gehaltener Spannung* entsprechen die Hebungen während eines gewissen

* Die Beobachtungen wurden bei 2,3 bis 3,0 kV gemacht.

Zeitraumes der einen z. B. der positiven Spannungsphase. Nach einer unbestimmten Zeitspanne entsprechen sie aber, ohne irgendwelche äußere Eingriffe, der negativen Phase. Der Übergang dürfte sich allmählich vollziehen, weil häufig beträchtliche Phasenverschiebungen zwischen den Spannungs- und den Meniskusmaximis beobachtet werden. Ebenso konnte, ohne irgendwelche äußere Eingriffe, auf kurze Zeiträume auch die Meniskusfrequenz $n = 2f$ beobachtet werden.

Bis zu den höchsten angewendeten Spannungen (5,8 kV) konnte eine Unipolarität der Wellenbildung weder am Wasser noch an beiden Alkoholarten beobachtet werden.

6. Am *Terpentin* nehmen die Erscheinungen in Abhängigkeit von der Spannungshöhe und von der Eintauchtiefe einen ähnlichen Verlauf wie beim destillierten Wasser. Nur ist der Spannungsbereich, oberhalb dessen die Wellenfrequenz $n = 2f$ durch die Frequenz $n = f$ verdrängt wird, beim Terpentin wesentlich höher als beim Wasser. Die kapillaren Störungen am Meniskus konnten nur oberhalb 5,5 kV, und zwar bei kleinen h-Werten beobachtet werden.

Mit dem erwähnten Platindraht ($2r = 0{,}2$ mm) als Drahtelektrode und bei $h = 0{,}5$ bis 1,0 mm kamen beträchtliche Unterschiede der Lichtstärken verschiedener Wellenzüge bereits bei 2,8 bis 2,9 kV zum Vorschein. Indessen konnten bei dem gleichen Werte h aus $n = f$ und $n = 2f$ zusammengesetzte Meniskusschwingungen erst bei 4,5 kV deutlich erkannt werden. Mit der weiteren Spannungserhöhung schreitet die Zurückdrängung der Frequenz $n = 2f$ rasch fort, so daß in dem Spannungsbereich 5,6 bis 5,8 kV noch bei $h = 2$ mm nur die reine Frequenz $n = f = 50$ Per./sec übrigblieb. Dabei entsprachen die Hebungen der *positiven*, die Senkungen der *negativen* Spannungsphase. Gleichzeitig nimmt die mittlere Höhe des Meniskus stark zu, was zur Ausbildung von Kapillarstörungen am Meniskus bzw. zur Erscheinung der damit verknüpften Nebenwellen der zweiten Art Anlaß gibt. Auf eine ähnliche Weise wie beim Wasser können die Nebenwellen auch am Terpentin vollständig zum Verschwinden gebracht werden, oder können dabei nur Spuren davon übrigbleiben, wie es in der Fig. 12* der Fall ist. Zum Vergleich damit kann die Fig. 13* dienen, welche der reinen Wellenfrequenz $n = 100$ Per./sec, d. h. $n = 2f$, entspricht.

Übrigens konnte beim Terpentin eine Abhängigkeit des Wellenbildes von verschiedenen Umständen in einem noch stärkeren Ausmaß, als es

* Die Drahtelektrode war so kurz genommen, daß keine elektrisch erregten elastischen Schwingungen entstehen konnten. Vgl. Fußnote **** auf S. 533.

beim Wasser der Fall ist, beobachtet werden. Es fiel insbesondere die Abhängigkeit von der Eintauchtiefe, von der Dicke der Drahtelektrode und von ihrem Zustande auf. So verwandelte sich auch bei 5,8 kV ein der

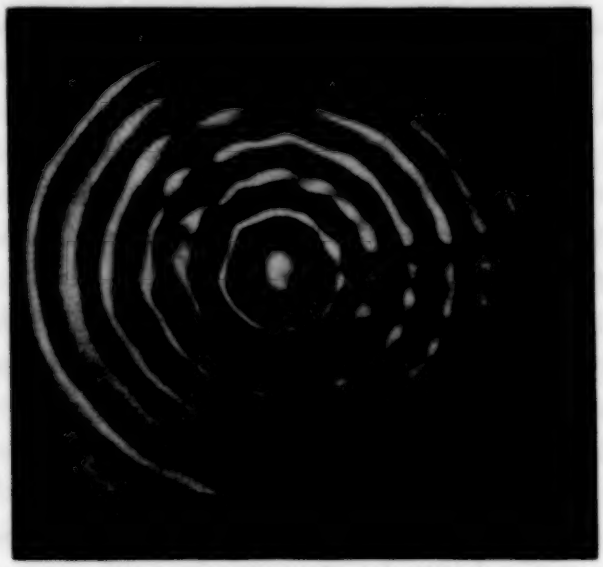


Fig. 12. Terpentin.
Spannung = 5,8 kV, $s = 50$ Bl./sec, $n = 50$ Per./sec, $t = 0{,}2$ sec, $h = 1{,}5$ mm.

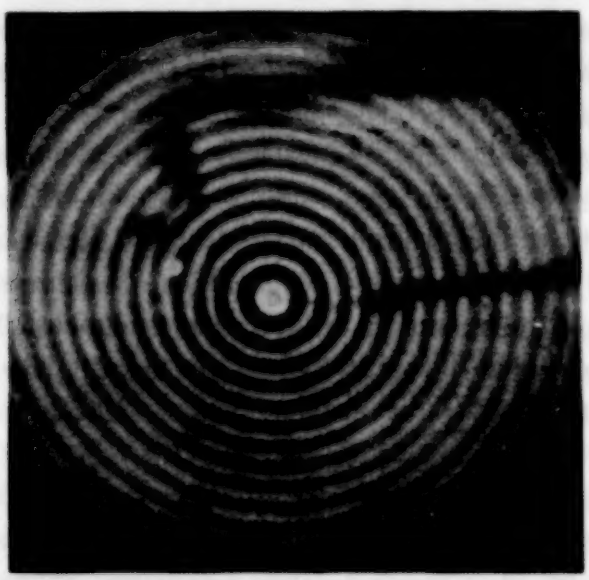


Fig. 13. Terpentin.
Spannung = 3,35 kV, $s = 50$ Bl./sec, $n = 100$ Per./sec, $t = 0{,}2$ sec, $h = 1$ mm.

Frequenz 50 Per./sec entsprechendes Wellenbild in ein der Fig. 13 entsprechendes, sobald die Eintauchtiefe auf 3 mm vergrößert wurde (Platindraht $2r = 0{,}2$ mm). Anderseits stellte sich die Zurückdrängung der Wellen-

frequenz $n = 2f$ bei der Verwendung eines kurzen 0,11 mm dicken Drahtstückes aus einer Kupferlegierung bei wesentlich niedrigeren Spannungswerten ein, als es mit der Platinelektrode der Fall war. So bildeten sich ungleich lichtstarke Wellenzüge bereits bei 2,3 kV ($h = 1$ mm) aus. Der Fig. 12 entsprechende Wellenbilder entstanden schon bei 3,0 kV und bei Eintauchtiefen bis 5 mm. Aus den gewonnenen Ergebnissen kam man zu dem Schluß, daß bei einem gegebenen, genügend hohen Spannungswert der Übergang von $n = 2f$ auf $n = f$ hauptsächlich von der Größe der eingetauchten Oberfläche $F = r\pi\,(2h + r)$ der Drahtelektrode abhängt, was im Einklang steht mit der später anzugebenden mutmaßlichen Deutung des Phänomens (Ziff. 8).

Gelegentlich der Verwendung der zuvor erwähnten Elektrode aus Kupferlegierung kam nachträglich eine umgekehrte Erscheinung zum Vorschein, darin bestehend, daß die Wellenfrequenz $n = f$ während des Betriebes allmählich durch die Frequenz $n = 2f$ verdrängt wurde. Mit einem frischen Drahtstück stellten sich nämlich anfangs, bei einer geeigneten Eintauchtiefe, der Fig. 12 entsprechende Wellenbilder leicht und dauernd ein; dabei wurde jedesmal die Meniskusfrequenz $n = f$ festgestellt. Einige Stunden später, nachdem die Elektrode ungefähr 0,5 bis 1 Stunde in Betrieb war, stellten sich derartige Wellenbilder unter sonst gleichen Umständen nur vorübergehend, auf 1 bis 2 Minuten ein; dann aber ging das Wellenbild allmählich in ein der Fig. 13 ähnliches mit ungleich lichtstarken Wellenzügen über. Die Meniskusfrequenz ging dabei von $n = f$ in die Frequenz $n = 2f$ mit ungleichen Amplituden zurück. Vermutlich handelte es sich dabei um eine sekundäre Erscheinung, welche mit der Bildung einer halbfesten, durch elektrolytische Ausscheidung gebildeten Schicht um die Drahtelektrode in Zusammenhang stand, deren chemische Zusammensetzung unbekannt ist. Dadurch dürften nämlich die Bedingungen zur Raumladungsbildung, worauf die Zurückdrängung der Frequenz $n = 2f$ durch die Frequenz $n = f$ vermutlich zurückzuführen ist (Ziff. 8), geändert werden.

Die Wellenfrequenz $n = 2f$ erwies sich nur beim *Petroleum* bis 5 kV bei allen Eintauchtiefen und bei allen Elektrodendicken als beständig. Der Meniskus blieb von irgendwelchen kapillaren Störungen frei und die nacheinanderfolgenden Wellenzüge gleich lichtstark. Bei $h = 1$ mm (Pt-Elektrode, $2r = 0{,}2$ mm) beginnen sich oberhalb 5 kV Lichtstärkenunterschiede bemerkbar zu machen. Bei 5,4 kV konnte die Frequenz $n = f$ nebst der Grundfrequenz $n = 2f$ bereits festgestellt werden, indem bei der Belichtungsfrequenz $s = 2f$ die Verdopplung der Wellenzüge,

durch die Ausgleichung der Lichtstärken gekennzeichnet, eintrat. Wurde aber bei demselben Spannungswert nur die Spitze einer Nähnadel als Drahtelektrode eingetaucht, so erschien bereits ein der Frequenz $n = f$ entsprechendes, der Fig. 12 ähnliches Wellenbild. Gleichzeitig artete der oberste Teil des Meniskus während der Hebungen in eine entlang der Elektrode gleitende, mit unregelmäßigen Schwingungen behaftete Flüssigkeitssäule aus, wodurch die Erscheinung von Nebenwellen der zweiten Art bedingt war.

7. Es wurde eingangs erwähnt (Ziff. 1), daß diese Erscheinungen am Terpentin und Petroleum auch unipolar erfolgen. Dabei war die Ringelektrode beseitigt, die Glasschale auf einen etliche Zentimeter dicken Paraffinklotz aufgelegt und bloß die Drahtelektrode mit dem einen Pol des Hochspannungstransformators verbunden. Im Petroleum bleibt dabei die Wellenfrequenz bis 5,8 kV bei allen h-Werten beständig. Am Terpentin ist es schon anders: mit $h = 0{,}5$ mm (Pt-Elektrode) erschienen der Fig. 12 ähnliche Wellenbilder bereits bei 5,5 kV.

H. Schultze* hat darauf hingewiesen, daß ähnliche Kapillarwellensysteme auf beliebigen Flüssigkeiten auch durch die Einwirkung des alternierenden elektrischen Windes erzeugt werden. Zu dem Zwecke hat man eine zur Spitze ausgezogene Drahtelektrode der Flüssigkeitsoberfläche in einem günstigen Abstande gegenüberzustellen und den anderen Pol des Hochspannungstransformators *mit der Ringelektrode zu verbinden**.

Nun entging H. Schultze auch hier die Tatsache, daß die Erzeugung der Kapillarwellen auf diese Art nicht bloß an den isolierenden Flüssigkeiten, wie Terpentin und Petroleum, sondern auch am Wasser *unipolar* erfolgt, daß folglich die Ringelektrode unnötig ist. Denn offenbar handelt es sich dabei um eine rein mechanische Wirkung des bei genügend hoher Spannung einsetzenden elektrischen Windes.

Soweit man sich nicht mit geringen Amplituden begnügen will, ist auch diese Art der Kapillarwellenerzeugung zur Frequenzmessung weniger geeignet. Bei größeren Amplituden stellen sich nämlich zahlreiche Nebenerscheinungen ein, darin bestehend, daß entweder ganze Reihen der Wellenzüge wie weggeblasen erscheinen, oder daß die Bildmitte durch ausgedehnte rosettenartige Figuren verdeckt wird. In der Fig. 14 ist ein etwas regelmäßigeres Wellenbild dargestellt. Die Nebenwellen sind darin stark vertreten, wodurch eine genaue Wellenlängenmessung unmöglich gemacht wird (Spitzenabstand 0,5 mm).

---

* Elektrot. ZS., a. a. O., S. 559.

8. Wenn man von den sekundären kapillaren Störungen absieht, kann zusammenfassend gesagt werden, daß bei allen untersuchten dielektrischen Flüssigkeiten die der doppelten Spannungsfrequenz gleiche Wellenfrequenz bei genügend hohen Spannungen durch die halb so große Wellenfrequenz verdrängt wird, sobald die in die Flüssigkeit hineinragende Oberfläche $F = r\pi\,(2\,h + r)$ der Drahtelektrode genügend verkleinert wird.

Zur Erklärung dieser Erscheinung genügt es, in der dielektrischen Flüssigkeit, in der unmittelbaren Umgebung der Drahtelektrode, eine *Raumladungsbildung* anzunehmen, die sich vorwiegend während der einen Spannungsphase ausbildet. Die mit der Raumladung behafteten Flüssigkeits-

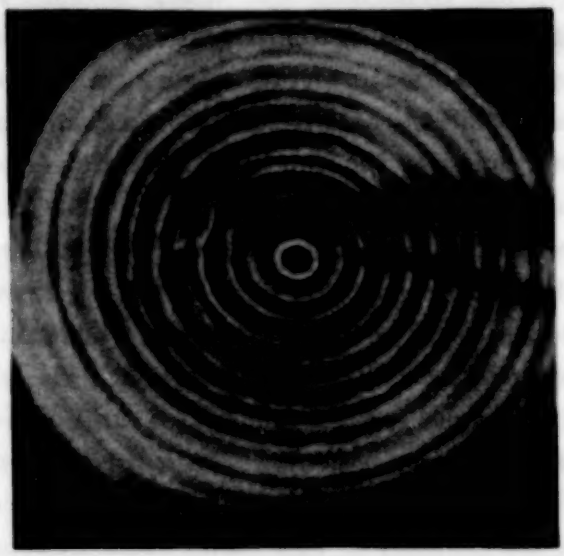


Fig. 14. Terpentin. Kapillarwellen, durch alternierenden elektrischen Wind erregt. Spannung = 2,9 kV, $s = 50$ Bl./sec, $n = 100$ Per./sec, $t = 0{,}2$ sec.

schichten werden in der Folge während der einen Spannungsphase angezogen und während der nächstfolgenden abgestoßen.

Nach den Untersuchungen von A. Coehn und R. Schnurmann* sind zur Ungültigkeit des Hittorfschen Schemas der Ionenwanderung bzw. zur Möglichkeit einer Raumladungsbildung in den Flüssigkeiten folgende Vorbedingungen zu erfüllen: ionenarme Flüssigkeit, ungleiche Beweglichkeiten der Ionen von entgegengesetzten Vorzeichen und ein starkes Potentialgefälle in der Nähe der Elektrode, wodurch die Ionenbeschleunigungen, welche die Hauptbedingung bilden, ermöglicht werden**.

---

* A. Coehn u. R. Schnurmann, ZS. f. Phys. **46**, 354, 1928, bzw. A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **31**, 552, 1925; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 22, 1925.

** A. Coehn u. R. Schnurmann, a. a. O., S. 358; vgl. auch H. Schäfer, ZS. f. Phys. **62**, 585, 1930.

Das zur Ausbildung eines starken Potentialgefälles nötige stark inhomogene Feld erlangten die Verfasser mit Hilfe einer Punktelektrode.

Aus dem zuvor Gesagten ist nun einleuchtend, daß die genannte Verdrängung desto mehr fortschreitet, je näher die Drahtelektrode, infolge der Verringerung der Eintauchtiefe, der Form einer Punktelektrode im Sinne A. Coehns und R. Schnurmanns kommt. Wie sich mit der Verringerung der Eintauchtiefe das Potentialgefälle in der unmittelbaren Umgebung der Drahtelektrode ändert, ist aus den Kurven der Fig. 15 ersichtlich, welche den Potentialverlauf im Terpentin innerhalb des ersten Millimeters von der Drahtelektrode für $h = 1{,}0$ mm ($F = 0{,}66$ mm²) und $h = 2{,}5$ mm ($F = 1{,}65$ mm²) darstellen.

Die Kurven wurden bei Gleichspannung mit Hilfe der Sondenmessungen erhalten. Als Gleichspannungsquelle diente ein Minoskondensator (0,0441 μF), dessen Spannung während der Messung mit Hilfe einer Influenzmaschine konstant gehalten wurde. Die Drahtelektrode und die Sonde bestanden aus 0,6 cm langen Stücken Platindraht (0,2 mm); beide wurden so kurz gewählt, um etwaige durch elektrostatische Kräfte bewirkte Verbiegungen in den kürzesten gegenseitigen Abständen zu vermeiden. Die Verschiebungen der Sonde konnten durch Hebelübertragung (1 : 20) noch bis auf 0,025 mm abgelesen werden. Die Anordnung war bipolar, d. h. der andere Pol des Kondensators war mit der Ringelektrode verbunden und beide geerdet. Die Sonde war mit einem Braunschen Elektrometer verbunden. Mit der Spannung konnte man über —2 kV nicht hinaufgehen, weil oberhalb —2,2 kV die Messungen bei den kürzesten Abständen durch Durchbruchsfunken zwischen der Elektrode und der Sonde häufig gestört wurden.

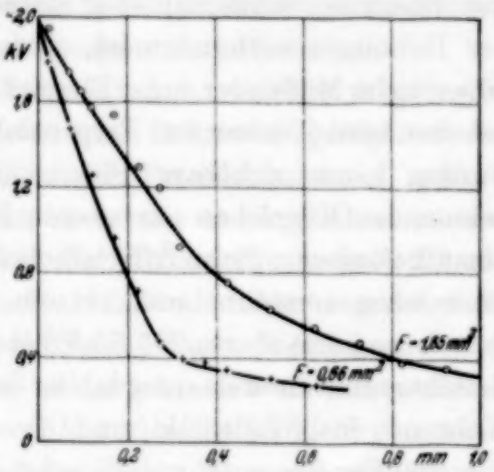


Fig. 15.

Vernachlässigt man die durch die Sonde bewirkte Feldverzerrung, so weist die Kurve für $h = 1$ mm zwischen 0,0 und 0,1 mm ein mittleres Gefälle 66 kV/cm, und im nachfolgenden Gebiet zwischen 0,1 und 0,2 mm 54 kV/cm auf. Anderseits ist die große Ähnlichkeit der Kurven mit den elektrodennahen Kurventeilen der Kurve über den Potentialverlauf in einem ionisierten Gase, nach Child*, ersichtlich.

* A. Coehn u. R. Schnurmann, a. a. O., S. 357.

Folglich sind die Vorbedingungen zur Raumladungsbildung erfüllt, und zwar nach Coehn und Schnurmann vorwiegend während derjenigen Spannungsphase, welche mit den Ionen von der größeren Beweglichkeit gleichnamig ist. Die starke Hebung des Meniskus während dieser Phase wäre daher als die Anziehung der mit dem Überschuß an Ionen des entgegengesetzten Vorzeichens bereicherten Flüssigkeitsschichten, die Senkung während der nachfolgenden Spannungsphase als elektrostatische Abstoßung zu deuten. In dieser Hinsicht sind daher die Meniskushebungen als mit dem Effekt der Saugwirkung, welche der von Coehn und Schnurmann untersuchten „Rückstrahlung" der elektrolytisch ausgeschiedenen Gasblasen zugrunde liegt, identisch anzusehen.

Zur vorläufigen Bekräftigung dieser Anschauung kann die Tatsache herangezogen werden, daß das Einsetzen der Schwingungsfrequenz $n = f$ mit einem unverhältnismäßig starken Anwachsen des Meniskus während der Hebungen verbunden ist, wodurch bei genügend hohen Spannungen eine etliche Millimeter hohe Flüssigkeitssäule an der Drahtelektrode emporgehoben wird (Wasser und Terpentin). Im Methylalkohol bei 3 kV Spannung wurden kaum sichtbare Flüssigkeitsschichten, durch ein langsam zunehmendes Kügelchen am oberen Ende gekennzeichnet, bis 15 mm hoch hinaufbefördert. Beim Äthylalkohol wird die hinaufgesogene Flüssigkeitssäule oben zerstäubt und als ein Sprühregen herumgeschleudert. Im Petroleum kann oberhalb 5,5 kV bei einem günstigen h-Wert ein von diesem Gesichtspunkt interessanter labiler Schwingungszustand beobachtet werden. Während das Wellenfeld und die Meniskusschwingungen der Frequenz $n = 100$ Per./sec entsprechen, setzt plötzlich ein heftiger, einige Sekunden andauernder Ausbruch ein, wobei eine dünne Flüssigkeitssäule entlang der Drahtelektrode bis 10 mm hoch emporgeschleudert wird. Solange dieser Ausbruch andauert, ist ein der Wellenfrequenz $n = 50$ Per./sec entsprechendes Wellenbild sichtbar; auch an den Meniskusschwingungen, soweit sie durch die herabrieselnde Flüssigkeit nicht entstellt werden, ist dieselbe Frequenz erkennbar ($s = 50$ Bl./sec). Nachdem der Ausbruch vorüber ist, stellt sich wiederum, bis zum nächsten, die Wellenfrequenz $n = 100$ Per./sec ein.

Die zuvor festgestellte Phasenzugehörigkeit der Meniskushebungen beim destillierten Wasser läßt sich im Sinne dieser Deutung mit den bekannten Beweglichkeiten des H^+ und des OH^--Ions allerdings nicht in Einklang bringen. Das verwendete Wasser war das käufliche, einfach destillierte. Seine Leitfähigkeit war auch erheblich. Die darin enthaltenen Verunreinigungen waren zwar von unbestimmter Art; sie dürften aber vorwiegend

von Metallionen herrühren, die sowohl von dem Destillierapparat, als auch von der Ringelektrode (Messingblech) hineingekommen sein konnten. Nun hat man nach A. Coehn und R. Schnurmann*, um die „Rückstrahlung" an der *Kathode* überwiegend zu machen, das OH^--Ion zum schnelleren zu machen, was man dadurch erreicht, daß das H^+-Ion durch das Na^+-Ion ersetzt wird, indem man dem Wasser soviel NaOH hinzufügt, daß die Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ n bis $5 \cdot 10^{-3}$ n beträgt. Die gleiche Rolle darf folglich den aus den Verunreinigungen stammenden Metallionen zugeschrieben werden**.

Von den übrigen Flüssigkeiten ist wegen der Unkenntnis der Stromträger kaum was zu sagen; desto weniger, als bekanntlich bei den normalen Flüssigkeiten die Leitung zum größten Teil auf fremden Ionen, die sich darin befinden, beruht. Bei dieser Sachlage wäre es zur vollständigen Klärung nötig, die beschriebenen Vorgänge einerseits in möglichst reinen Flüssigkeiten, anderseits bei bekannten Beimengungen zu untersuchen.

Von dem meßtechnischen Gesichtspunkt aus, welcher ursprünglich das Ziel dieser Untersuchungen bildete, kann folgendes gesagt werden. Soweit die Methode der Kapillarwellen zur Frequenzmessung noch in Betracht kommt, hat das Meßverfahren im voraus so eingerichtet zu sein, daß man im klaren ist, ob man es mit der Wellenfrequenz $n = 2f$ oder mit der halb so großen zu tun hat. Die Wahl fällt allerdings zugunsten der Wellenfrequenz $n = 2f$ aus, weil dabei die kapillaren Störungen weniger vorkommen. Man hat folglich dafür zu sorgen, daß die eintauchende Oberfläche der Drahtelektrode $F = r\pi\,(2h + r)$ nicht zu klein genommen wird. Unter dieser Voraussetzung ist das destillierte Wasser als dielektrische Flüssigkeit bis zu 1 kV effektiver Wechselspannung zur Verwendung geeignet. Bei höheren Spannungen ist das Petroleum zu den Meßzwecken am geeignetsten, wobei es zur größeren Vorsicht unipolar auf einer isolierenden Unterlage verwendet werden kann.

Dabei wird allerdings vorausgesetzt, daß sich bei anderen Frequenzen die Erscheinungen ebenso gestalten, wie bei der hier benutzten Frequenz $n = 50$ Per./sec.

Zagreb, Physikalisches Institut der Universität.

---

* A. Coehn u. R. Schnurmann, a. a. O., S. 370–372.

** Aus dieser Unstimmigkeit ergibt sich anderseits eine Prüfungsmöglichkeit der angegebenen Deutung über die Zurückdrängung der Wellenfrequenz. Die Prüfung besteht darin, daß mit einer und derselben Punktelektrode die Erscheinungen in demselben destillierten Wasser bei Gleich- und Wechselspannung untersucht werden. Diese Prüfung konnte zurzeit noch nicht vorgenommen werden.

Über den „negativen" Anodenfall.

(Bemerkung zu I. Langmuirs Veröffentlichungen*.)

Von **J. v. Issendorff** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1930.)

Ausgehend von den Überlegungen, die I. Langmuir mit der Voraussetzung eines „negativen Anodenfalls" im Quecksilber-Vakuumbogen verknüpft, wird auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich für das Verständnis des Entladungsmechanismus vor der Anode ergeben, wenn man den durch einen verkehrten Anodenfall bedingten Feldverlauf zugrunde legt. Daraufhin wird die von Langmuir im makroskopischen Sinne vorgenommene Zergliederung der Elektronenbewegung in „ungeordnete" und „gerichtete" Strömungen ersetzt durch eine molekular-statistische Methode, welche die mehrfache Umkehrbewegung der Elektronen infolge von Reflexionen berücksichtigt und die Abschätzung der Verluste durch Wandabsorption unter normalen experimentellen Bedingungen erforderlich macht. Es ergibt sich, daß eine ausgedehnte, flache Anode nur einem geringfügigen Übermaß der hinzuströmenden Elektronen ausgesetzt ist, dessen Beschränkung auf den Betrag der Bogenstromstärke bereits durch ein bremsendes Potentialgefälle von 0,1 bis 0,001 Volt erfolgen kann. Der Reflexionseffekt an der festen Elektrodenfläche und andere quantitativ schwer zu fassende Effekte stellen indessen auch diesen möglichen Restbetrag eines negativen Anodenfalls in Frage.

Bei Potentialmessungen im Quecksilbervakuumbogen fand I. Langmuir mit der von ihm verbesserten Sondenmethode Stellen in Nähe der Anode, deren Potential das Anodenpotential augenscheinlich um 1 bis 2 Volt übertraf. Er gab für diesen Befund eine sehr plausible Begründung an: Eine in senkrechter Richtung zur Achse der Entladungsbahn ausgedehnte Anode, die fast den ganzen Querschnitt der Entladungsbahn einnimmt, wird im allgemeinen von einem gewissen Übermaß an Elektronen umbrandet, so daß sie eine negative Aufladung gegen den angrenzenden Teil der positiven Säule erfährt. Diese Aufladung bremst den Zustrom der Elektronen und läßt gerade nur diejenige zeitliche Elektronenmenge in die feste Materie der Anode eintreten, die dem absoluten Betrag der Entladungsstromstärke entspricht. Eine kleinere Anode kann dagegen nur von einer geringeren Zahl von Elektronen getroffen werden, ihre Aufladung wird dann entsprechend schwach negativ oder positiv bzw. im Grenzfalle gerade Null sein.

Diese Begründung erscheint zunächst durchaus einwandfrei; denn in der positiven Säule der Quecksilberdampfentladung sind die Elektronen

* I. Langmuir, Journ. Frankl. Inst. **196**, 751, 1923; Gen. El. Rev. **27**, 762, 1924; ZS. f. Phys. **46**, 271, 1928.

am Stromtransport praktisch allein beteiligt, und es ist erwiesen, daß außer der stromtransportierenden, „gerichteten" Elektronenströmung noch eine im allgemeinen mehrfach größere „ungeordnete" Elektronenströmung besteht. Es muß daher auf den ersten Blick auch berechtigt erscheinen*, für ein gegebenes Verhältnis der gerichteten zur ungeordneten Strömung von beispielsweise 1 : 2,5 zu errechnen, daß eine flache Anode mit ihrer Stirnfläche nur $\frac{1}{1+2{,}5} = \frac{2}{7}$ des Rohrquerschnitts einnehmen muß, um den Anodenfall gerade verschwinden zu lassen. Diese von Langmuir noch auf andere Entladungserscheinungen ausgedehnten Überlegungen sind bisher unwidersprochen geblieben und haben auch in den Handbüchern Aufnahme gefunden.

Versucht man daraufhin, unter Berücksichtigung der Raumladung ein Bild über die Feldverteilung und gleichzeitig über die Bewegung der positiven Hg-Ionen im Bereich des „negativen" Anodenfalls zu gewinnen, so stößt man auf ganz erhebliche Schwierigkeiten. Bekanntlich fällt das Potential in der Entladungsbahn in axialer Richtung zur Kathode und in radialer Richtung zur Wand hin ab. In der Nähe der Anode soll es nun gegebenenfalls auch nach dieser hin abfallen. Dann muß es einen Punkt vor der Anodenmitte geben, von dem aus das Potential nach allen Richtungen hin abfällt. Da die positiven Ionen in den gleichen Richtungen beschleunigt werden, also von diesem Punkt nach allen Seiten hin abwandern, so müßte dort entweder eine weitgehende Ionenverarmung eintreten oder eine ergiebige Ionenquelle vorhanden sein. Beide Möglichkeiten sind aber durchaus unwahrscheinlich:

Die axiale Ionenverarmung vor der Anode würde aus Raumladungsgründen auch eine entsprechende Elektronenverarmung an der gleichen Stelle bedingen. Daraus ergibt sich eine Verminderung der Stromdichte in der Mitte, eine Erhöhung der Stromdichte am Rande der flachen Anode, also eine unvollkommene Ausnutzung der Anodenfläche. Hierin müßte zweifellos ein Widerspruch mit den Voraussetzungen erblickt werden; denn die große Fläche bedingte gerade den negativen Anodenfall.

Eine Ionenquelle, die sich dem negativen Anodenfallgebiet vorlagern müßte, kann nur zustande kommen durch intensive Ionisierung, also durch das Auftreten schneller Elektronen dicht vor der Anode, d. h. am Rande des im allgemeinen wenig ausgedehnten Anodenfallgebiets. Am Ende einer beliebig langen positiven Säule können solche schnellen Elektronen

* Vgl. die zitierte Arbeit in dieser Zeitschrift S. 281.

aber nur auftreten, wenn der Potentialgradient dort unvermittelt stark ansteigt, bevor er im Anodenfallgebiet sein Vorzeichen umkehrt. Einerseits wäre eine so schroffe Potentialschwelle bei den Sondenmessungen sicherlich aufgefallen, andererseits entspräche sie wiederum nicht einer der Voraussetzungen, die besagt, daß die in einem beliebigen Querschnitt der positiven Säule eingesetzt zu denkende flache Anode weder die Elektronentemperatur noch die Ionisationsvorgänge im angrenzenden Gebiet merklich ändert, wenn man bei der Berechnung der Anodenstromverhältnisse eben die Daten der positiven Säule zugrunde legen will*. Gerade diese Voraussetzung werden wir weiter unten näher zu untersuchen haben.

Schließlich bliebe noch der Ausweg des schwingenden Anodenfalls, der zwischen positiven und negativen Werten derart hin- und herpendelt,

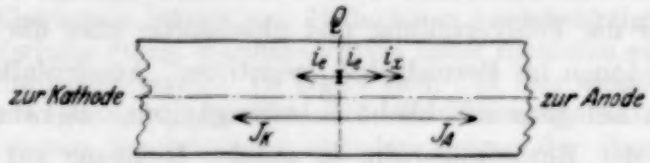


Fig. 1.

daß sich ein negativer Mittelwert ergibt. Doch ist mit Rücksicht auf die im Vergleich zur Dicke des Anodenfallgebiets meist sehr große mittlere freie Weglänge der Ladungsträger ein lokaler Schwingungseffekt recht unwahrscheinlich. Allgemein in der ganzen Entladungsröhre können bei niederen Drucken wohl hochfrequente Schwingungen geringerer Intensität auftreten, jedoch sind Schwingungen von größerer Amplitude als 0,2 Volt, abgesehen vom Niedervoltbogen, wo Kathode und Anode in direkter Wechselwirkung stehen, im gestreckten Hg-Bogen noch nicht gefunden worden, trotzdem eingehende Untersuchungen angestellt wurden, die sich bis zu Frequenzen von 10^9 Hertz erstreckten**.

Die unbefriedigenden Ergebnisse dieser Überlegung lassen es geboten erscheinen, die Bewegungsverhältnisse der Elektronen vor dem Übergang zur Anode noch einmal kritisch zu untersuchen. Wir betrachten nach dem Vorbild Langmuirs einen beliebigen Teil der positiven Säule eines gleichstromgespeisten Quecksilbervakuumbogens. Das Entladungsrohr möge sich beiderseits von der betrachteten Stelle, die durch eine Querschnittsebene Q

* Deshalb kommen auch keine besonderen Ionisationsmechanismen, wie sie im anodischen Glimmlicht herrschen, in Betracht.

** F. M. Penning, Nature **118**, 301. 1926; Physica **6**, 241, 1926; I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 627, 1928; L. Tonks u. I. Langmuir, Phys. Rev. **33**, 195, 1929.

gekennzeichnet ist (Fig. 1), so weit geradlinig erstrecken, daß die Bewegung der Ladungsträger durch die Vorgänge an den Elektroden bzw. an etwa vorhandenen Unstetigkeiten der Rohrweite nicht mehr beeinflußt werden. Die Stromrichtung ist durch die angedeutete Lage der Elektroden gekennzeichnet. Es lassen sich nun die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Ebene Q nach beiden Seiten fließenden Elektronenmengen nach Langmuir zerlegen in den gerichteten Anteil i_x, der zur Anode hin verläuft und in die ungerichteten Anteile i_e, die gleichzeitig nach beiden Seiten verlaufen und sich infolgedessen zu jeder Zeit aufheben. Das über die ganze Fläche von Q erstreckte $\int i_x\, dQ$ unterscheidet sich dann von der Bogenstromstärke um den kleinen Anteil des Ionenstroms, der nur zu etwa $^1/_{400}$ am Gesamtstrom beteiligt ist*.

Diese im makroskopischen Sinne vollzogene Zerlegung erfaßt jedoch noch nicht im eigentlichen Sinne den Mechanismus der Elektronenbewegung in der Entladungsbahn. Auf dieselbe Zerlegung würde man nämlich auch kommen, wenn man zwei Kathodenstrahlen von der Intensität i_e bzw. $i_e + i_x$ aus entgegengesetzten Richtungen durch eine Bezugsebene leitete. Von diesem Vorgang unterscheidet sich aber die betrachtete Entladung grundlegend darin, daß die beiden gegenläufigen Elektronenströmungen nicht voneinander unabhängig sind, weil Reflexionen eine erhebliche Rolle spielen, so daß in den Beträgen i_e und $i_e + i_x$ eine Anzahl Elektronen zwei- oder mehrfach gezählt enthalten sind. Im Falle der Einsetzung einer großen flachen Anode an die Stelle Q müssen die Reflexionen auf der rechten Seite von Q aufhören, wo der Entladungsstrom im festen Material fortgeleitet wird. So ist zu erkennen, daß auch die Elektronendichte auf der linken Seite in einem noch näher zu bestimmenden Maße zurückgehen muß. Die weiter oben bereits genannte Voraussetzung, daß durch das Einsetzen der Anode die Verhältnisse im angrenzenden Teil der positiven Säule nicht wesentlich geändert werden, ist in der Tat nicht erfüllt.

Es muß daher eine solche Zergliederung der Elektronenströmungen vorgenommen werden, welche die zu Richtungsumkehrungen führenden Reflexionen an Hg-Atomen bzw. an den Wänden in der Nähe von Q in vollem Maße berücksichtigt. Das kann in folgender Weise geschehen:

Die Elektronenbewegung in Q wird molekular betrachtet, es wird also an dieser Stelle eine Art Verkehrszählung vorgenommen. Bei der

* Dieser Anteil wurde errechnet von W. Schottky (Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **2**, 261, 1922) und unabhängig davon experimentell gefunden von I. Langmuir (Gen. Electr. Rev. **27**, 544, 769, 1924).

Registrierung eines einzelnen Elektronendurchgangs in der Anodenrichtung ist es natürlich nicht möglich anzugeben, ob das betreffende Elektron gerade zur ungeordneten oder zur gerichteten Strömung gehört. Daher soll zunächst einmal die Gesamtmenge der in der Zeiteinheit in Richtung auf die Anode zuströmenden Elektronen J_A, die der entgegengesetzt strömenden J_K genannt werden. Die Beziehung zur Einteilung Langmuirs ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Bei der weiteren Zerlegung von J_A und J_K in Teilgruppen von Elektronenströmungen soll dann die Vorgeschichte der einzelnen Elektronen maßgebend sein. In Fig. 2 ist durch Beispiele von Einzelbewegungen bei

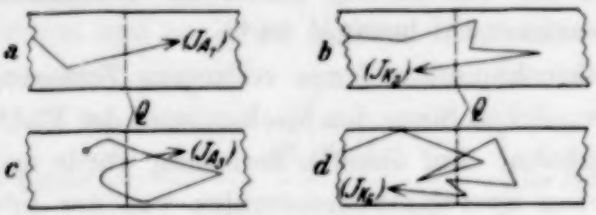


Fig. 2.

relativ großen freien Weglängen angedeutet, welchen Verlauf die Bahnen *vor* den bei der Zählung registrierten Durchgängen genommen haben können. Diejenigen Elektronen, die von der Kathode kommend zum ersten Male Q passieren, werden in einer Gruppe J_{A_1} zusammengefaßt (Fig. 2a). Von diesen wird ein gewisser Teil infolge von Reflexionen wieder durch Q zurückgeworfen, so daß sie nach der Kathodenseite von Q gelangen. Diese werden der Gruppe J_{K_2} zugeteilt (Fig. 2b). Das in der Säule herrschende Longitudinalfeld wirkt bremsend auf die Gruppe J_{K_2}, deren Ladungsträger demzufolge in parabelähnlichen Kurven umkehren müssen, wenn sie nicht durch Reflexionen zur Umkehr führende Ablenkungen erfahren. Auf solche Weise entsteht die Gruppe J_{A_3} (Fig. 2c, wo als Beispiel ein in der Nähe von Q neu gebildetes Elektron gewählt wurde). Die weiteren Gruppen sind dann in analoger Weise fortnummeriert (z. B. Fig. 2d), wobei die Zahlenindizes angeben, zum wievielten Male die Bezugsebene gerade passiert wird. Natürlich müssen alle in dem gewählten Zeitintervall registrierten Durchgänge Berücksichtigung finden, so daß also ein Elektron, welches in der Beobachtungszeit seinen dritten, vierten, fünften und sechsten Durchgang vollzieht, in den Gruppen J_{A_3}, J_{K_4}, J_{A_5} und J_{K_6} jeweils mitzuzählen ist. Dann setzen sich zusammen:

$$\left.\begin{aligned} J_A &= J_{A_1} + J_{A_3} + J_{A_5} + \cdots \\ J_K &= J_{K_2} + J_{K_4} + J_{K_6} + \cdots \end{aligned}\right| \qquad (1)$$

Vernachlässigt sind bei dieser Einteilung diejenigen Elektronen, die auf der Anodenseite von Q neu gebildet werden und infolge genügend hoher Anfangsgeschwindigkeit gegen das Feld anlaufend durch Q gelangen. Dieser Effekt spielt wegen der relativ geringen Zahl von Neubildungen sicher eine untergeordnete Rolle, er würde zudem, wenn er quantitativ zu fassen wäre, die Untersuchung in einem, dem negativen Anodenfall widersprechenden Sinne beeinflussen.

Vergleicht man eine beliebige Teilgruppe $J_{K\,(n)}$ mit der nächstfolgenden $J_{A\,(n+1)}$, so ergibt sich, daß beide fast gleich groß sein müssen, weil die Wiedervereinigung im freien Raum bei den vorliegenden Elektronentemperaturen von im allgemeinen mehr als 10000° bekanntlich verschwindend klein ist* und daher ein Verlust an Elektronen nur in dem noch genauer abzuschätzenden kleinen Betrag des Wandstroms zu erkennen ist. Daher ist zu setzen:

$$J_{K_2} \geqq J_{A_3}, \quad J_{K_4} \geqq J_{A_5}, \text{ usf.} \tag{2}$$

Die Gleichungen (1) und Ungleichungen (2) lassen sich dann folgendermaßen zusammenfassen:

$$\begin{aligned} J_A - J_K &= J_{A_1} - (J_{K_2} - J_{A_3}) - (J_{K_4} - J_{A_5}) - \text{ usf.} \\ J_A - J_K &\leqq J_{A_1}. \end{aligned} \tag{3}$$

Es fragt sich nun, in welchem Maße die Ungleichheit der Beziehung (3) hervortritt. Das wird in erster Linie davon abhängen, wie weit die durch J_{K_2}, J_{K_4} usw. gezählten Elektronen vom Flächendurchgang ab entgegen der Feldrichtung vorzudringen vermögen, weil dementsprechend auch die Wandverluste ansteigen müssen. Der Verlustanteil von J_K wird also um so größer sein, je kleiner der Potentialgradient der positiven Säule und je größer die ungeordnete Geschwindigkeit der rückläufigen Elektronen ist. Im folgenden soll eine angenäherte Abschätzung dieses Verlustanteils vorgenommen werden.

Der Potentialgradient der Quecksilberdampfentladung ist in weiten Grenzen von Dampfdruck und Stromstärke unabhängig und steht zum Rohrdurchmesser D in der einfachen Beziehung**:

$$\text{grad } V = \frac{1{,}266}{D} \text{ Volt/cm}. \tag{4}$$

Nicht so einfach steht es mit dem Verhalten der ungeordneten Elektronenbewegung, die üblicherweise im Temperaturmaß gemessen wird.

---

* R. Seeliger, Phys. ZS. **30**, 329, 1929.

** A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **42**, 763, 1927.

Sie ist zwar ebenfalls von der Stromstärke unabhängig, wird aber von D und vom Dampfdruck p in noch ungeklärter Weise beeinflußt. Aus den anfänglichen Messungen an ein und demselben Versuchsrohr* schien zunächst die Gesetzmäßigkeit

$$T = A \cdot p^{-B} \tag{5}$$

hervorzugehen, wo A und B Konstanten sind. Dagegen läßt eine neuerdings von E. Lübcke** vorgenommene Gegenüberstellung seiner eigenen Temperaturmessungen mit denen I. Langmuirs unzweifelhaft erkennen, daß auch die Weite D des Entladungsrohrs einen erheblichen Einfluß ausübt. In Fig. 3 sind die Messungen beider Autoren in gleicher Weise zu-

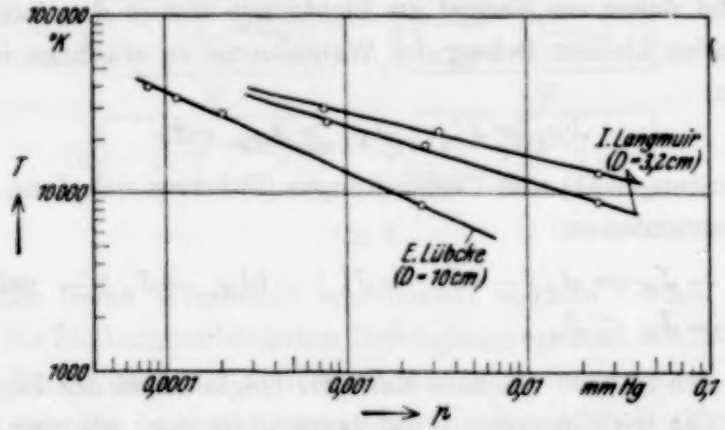


Fig. 3.

sammengestellt. Langmuir gibt an den beiden zitierten Stellen verschiedene Abhängigkeiten, was auf eine gewisse Streuung der Resultate schließen läßt.

Eine Einwirkung der Rohrweite ist in der Tat auf dem Umwege über den Gradienten möglich; denn dieser ist gemäß Gleichung (4) vom Rohrdurchmesser abhängig und bedingt seinerseits ceteris paribus die Energieaufnahme der im freien Raum bewegten Elektronen. Daher muß die Elektronentemperatur mit wachsender Rohrweite abnehmen. Andererseits steigen mit der Elektronentemperatur auch wieder die Energieverluste, welche durch ionisierende bzw. anregende Stöße sowie durch die Wandabsorption der schnellsten Elektronen entstehen. So ist der Zusammenhang nicht einfach und der Verlauf der Linien in Fig. 3 noch nicht ohne weiteres zu erklären oder analytisch zu erfassen. Es läßt sich zunächst nur ent-

* I. Langmuir, Journ. Frankl. Inst. **196**, 753, 1923; Gen. Electr. Rev. **27**, 544, 1924.

** E. Lübcke, ZS. f. techn. Phys. **10**, 598, 1930.

nehmen, daß die Größen A und B in Gleichung (5) Funktionen von D sind. Dabei deutet die Änderung des Koeffizienten B (bzw. der Kurvenneigungen) darauf hin, daß die Druckabhängigkeit der genannten Energieverluste mit der Rohrweite ansteigt, was mit den Ähnlichkeitsgesetzen nicht recht im Einklang steht. Hier wären noch weitere systematische Messungen am Platze.

Für den vorliegenden Zweck genügt es, der Fig. 3 die für experimentelle Verhältnisse im allgemeinen ausreichenden Extremwerte von T zu entnehmen. Man findet $T \sim 5000^0$ im weiten Rohr bei höheren Hg-Dampfdrucken, die eine Ausbreitung der positiven Säule über den ganzen Rohrquerschnitt noch nicht behindern und $T \sim 60000^0$ im engen Rohre bei niederen Drucken, die etwa dem Gefrierpunkt entsprechen. Die weitere Berechnung kann dann folgendermaßen durchgeführt werden:

Die Dichte des Elektronenstroms zur Wand möge an dieser selbst gemessen i_w^- betragen. Der negative Wandstrom wird in einem auf der Kathodenseite unmittelbar an die Schnittebene Q angrenzenden Wandstreifen zum überwiegenden Teil von J_K gespeist. Es soll die für die Existenz des negativen Anodenfalls im günstigen Sinne wirkende Annahme gemacht werden, daß dort *alle* Wandstromelektronen von J_K stammen. Mit zunehmender Entfernung von Q nimmt dann die Beteiligung von J_K entsprechend der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung proportional $e^{-\frac{V}{\mathfrak{V}}}$ ab, wo mit V die Potentialdifferenz gegen das in Q herrschende Bezugspotential und mit $\mathfrak{V}$ das mittlere Voltäquivalent der zu einer beliebigen Bezugsebene senkrechten Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen bezeichnet ist. $\mathfrak{V}$ steht mit T in der Beziehung $\varepsilon\mathfrak{V} = 300\,kT$ (ε Elementarladung, k Boltzmannsche Konstante), so daß innerhalb der genannten Extremwerte von T gilt:

$$5\text{ Volt} > \mathfrak{V} > 0{,}4\text{ Volt}. \tag{6}$$

Die Summierung aller zur Wand abfließenden, von J_K stammenden Elektronen ergibt einen Betrag, der gleich ist dem gesamten Wandstrom eines Rohrabschnittes von der axialen Länge L, in dem das Spannungsgefälle gerade gleich $\mathfrak{V}$ ist:

$$L = \frac{\mathfrak{V}}{\operatorname{grad} V}. \tag{7}$$

Das Verhältnis des Wandstroms in diesem Rohrabschnitt zu J_K ist:

$$C = \frac{i_w^- \cdot D \cdot \pi \cdot L}{J_K}. \tag{8}$$

Die Elektronenstromdichte i_w^- ist an isolierenden Wänden gleich der Ionenstromdichte i_w^+, welche nach Messungen Langmuirs an einer flachen Sonde* zur mittleren Dichte i_r des gerichteten Stromes (vgl. Fig. 1) in einem druckabhängigen Verhältnis steht. Dieses zeigte bei einem Rohrdurchmesser von 3,2 cm ein Minimum von rund $^1/_{650}$ bei etwa 30° C Sättigungstemperatur des Dampfes und bei niederen bzw. höheren Drucken ansteigende Werte, die etwa bis zum Doppelten des Minimalbetrages verfolgt wurden. Mangels näherer Kenntnis dieser Abhängigkeit soll hier mit dem Wert $^1/_{300}$ gerechnet werden. Es ist zwar nicht ausgeschlossen, daß höhere Werte vorkommen können, die für die Existenz des negativen Anodenfalls noch günstiger wären, doch dürften diese bereits außerhalb des erwähnten für experimentelle Verhältnisse üblichen Druckbereichs liegen. Setzt man für den gerichteten Elektronenstrom den Entladungsstrom J ein (unter Vernachlässigung des gerichteten Ionenstroms), so erhält man:

$$i_w^- = \frac{1}{300} \cdot i_r = \frac{1}{300} \cdot \frac{4J}{\pi D^2}. \tag{9}$$

Aus den Beziehungen (4), (6), (7), (8) und (9) erhält man nach Eliminierung der Größen grad V, $\mathfrak{B}$, L und i_w^-, wobei auch D ausfällt:

$$0{,}05 \cdot J > C \cdot J_K > 0{,}004 \cdot J. \tag{10}$$

Damit ist eine Begrenzung der Ungleichungen (2) und (3) gewonnen. Es kann an Stelle von (2) geschrieben werden:

$$J_{K_2} = J_{A_3} + C \cdot J_{K_2}, \quad J_{K_4} = J_{A_5} + C \cdot J_{K_4} \text{ usf.},$$

wo voraussetzungsgemäß $C \cdot J_{K(n)}$ den jeweiligen Wandverlust bedeutet. Entsprechend ergibt sich für (3):

$$J_A - J_K = J_{A_1} - C \cdot J_K. \tag{11}$$

Da der gerichtete Elektronenstrom $J_A - J_K$ die Gesamtstromstärke J um den kleinen Betrag J_P des Ionenstroms unterschreitet, so kann (11) auch geschrieben werden:

$$J = J_{A_1} - C \cdot J_K + J_P. \tag{12}$$

Nun soll die Ebene Q durch die Oberfläche einer als Anode dienenden flachen Scheibe ersetzt werden, was z. B. durch entsprechendes Heranrücken der bereits benutzten Anode ausgeführt werden kann. Der äußere Strom J soll dabei unverändert bleiben.

* I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **27**, 544, 1924.

Dadurch werden sämtliche rückläufigen Teilströme $J_{K(n)}$ und auch der Ionenstrom J_P, der sich erst im freien Raume vor der Anode bildet, in Q unterdrückt. J_{A_1} nimmt infolgedessen die Größe von J an, muß sich also um den Betrag $C \cdot J_K - J_P$ verkleinern. Die Größe dieses Betrages ergibt sich durch Einsetzen der Beziehung (10) und des bereits genannten Verhältniswertes $J_P = {}^1/_{400} \cdot J$ zu:

$$0{,}05 \cdot J > C \cdot J_K - J_P > 0{,}0015 \cdot J. \tag{13}$$

Diese Begrenzung sagt aus, daß von der zur eingesetzten Anode hin fließenden Elektronenströmung J_{A_1} nur ein kleiner Überschuß, der zwischen 5 und 0,15% liegt, abgebremst werden muß, an Stelle eines solchen von 250%, welcher aus dem anfangs erwähnten Beispiel Langmuirs gefolgert worden war. Zur Abbremsung des Betrages (13) ist daher auch ein wesentlich kleinerer negativer Anodenfall ΔV erforderlich, der aus folgender Beziehung zu errechnen ist:

$$\frac{C \cdot J_K - J_P}{J} = 1 - e^{-\frac{\Delta V}{\mathfrak{V}}}. \tag{14}$$

Hieraus ergibt sich mit den Grenzwerten von (13) angenähert:

$$0{,}05 \cdot \mathfrak{V} > \Delta V > 0{,}0015 \cdot \mathfrak{V}. \tag{15}$$

Da $\mathfrak{V}$, wie erwähnt, die Größenordnung von 1 Volt besitzt, so muß ΔV größenordnungsmäßig zwischen 0,1 und 0,001 Volt liegen. Der negative Anodenfall ist hiernach so geringfügig, daß er mit den bisher üblichen Sondenmethoden gar nicht nachgewiesen werden kann.

Berücksichtigt man ferner, daß in der vorangegangenen Untersuchung gewisse quantitativ unsichere oder ungeklärte Effekte, wie z. B. die Reflexion von Elektronen an der festen Elektrodenfläche* nicht erfaßt und die Mitwirkung von metastabilen Zuständen, Resonanzstrahlung usw. bei der Ionisierung in der positiven Säule vernachlässigt worden sind, welche bereits von sich aus den Zustrom J_{A_1} der Elektronen zur Anodenfläche um höhere Beträge schmälern können als um die unter (13) gefundenen, so ergibt sich schließlich, daß für die Annahme eines negativen Anodenfalls überhaupt kein zwingender Grund mehr vorliegt und daß alle damit zusammenhängenden komplizierten Hypothesen über die Gestaltung der Potentialschwelle und der Ionenquelle vor der Anode sich erübrigen.

Endlich bliebe noch die Frage nach den von Langmuir erwähnten experimentellen Bestätigungen des negativen Anodenfalls zu erörtern, deren

* Nach A. Gehrts (Ann. d. Phys. **36**, 995, 1911) beträgt der Reflexionsanteil beim Stoß langsamer Elektronen gegen Metallflächen rund 50%.

Befunde aber anscheinend nicht im einzelnen veröffentlicht sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß einer Sondenmessung, die nicht im freien Entladungsraum, sondern in unmittelbarer Nähe von größeren Elektroden ausgeführt wird, noch Fehler von der Größenordnung des strittigen Anodenfalls, nämlich von 1 bis 2 Volt anhaften. Selbst im freien Raum ausgeführte Sondenmessungen zeigen bekanntlich das wahre Potential im allgemeinen nicht durch einen scharf ausgeprägten Knickpunkt der Sondencharakteristik, sondern erfordern eine etwas willkürliche geometrische Ergänzung in dem Gebiet des allmählichen Übergangs zum Sättigungsstrom, das sich über mehrere Volt erstrecken kann. Infolgedessen dürfte auch das experimentelle Ergebnis eine Theorie des negativen Anodenfalls nicht ausreichend stützen.

Auswahlregeln in den Absorptionsspektren der Röntgenstrahlung.

Von **Manne Siegbahn** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1931.)

Es wird gezeigt, daß bei den Absorptionsgrenzfrequenzen ebenso wie bei den Emissionslinien Auswahlregeln gelten, die bei Aufstellung von Kombinationsbeziehungen berücksichtigt werden müssen.

Bei zahlreichen Gelegenheiten ist bemerkt worden, daß die durch direkte Messung gefundenen Werte der Wellenlängen von Absorptionsgrenzen in vielen Fällen gegenüber den aus Kombinationsbeziehungen mit Hilfe von Emissionslinien berechneten Werten Differenzen zeigen, welche größer sind als die zu erwartenden Fehler. Sehr klar tritt diese Anomalie bei einigen von Lindberg* veröffentlichten Messungen der M-Absorptionsgrenzen hervor. Nach den üblichen Niveauschemata (Fig. 1) würde man erwarten, daß z. B. die Frequenz der M_{IV}-Absorption genau mit der Differenz zwischen der Frequenz von der L_{III}-Absorption und der Emissionslinie $L_{III}M_{IV}$ übereinstimmen sollte. Ebenso würde man für M_V erwarten:

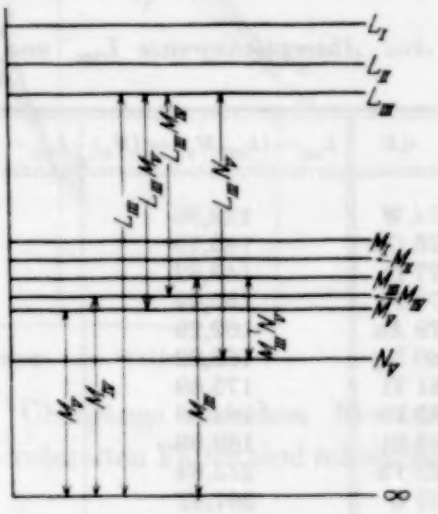


Fig. 1.

$$M_V = L_{III} - L_{III}M_V.$$

Wie aus den Tabellen 1, 2 und 3 zu ersehen ist, zeigen aber die so berechneten und die direkt gemessenen Werte, wie auch von Lindberg bemerkt wurde, systematische Abweichungen**. Anders verhalten sich die M_{III}-Grenzen, die sich mit Hilfe der Kombinationsbeziehung

$$M_{III} = L_{III} - L_{III}N_V + M_{III}N_V$$

berechnen lassen. In diesem Falle sind die Abweichungen wesentlich kleiner und von zufälligem Charakter; sie dürften in jedem Falle durch Meßfehler erklärbar sein.

---

* E. Lindberg, ZS. f. Phys. **54**, 632, 1929.

** In den Tabellen sind die neuesten Wellenlängenmessungen in Absorption und Emission verwertet, was die kleinen Unterschiede gegenüber den Werten von Lindberg erklärt.

Nach dem in Fig. 1 gegebenen Niveauschema ist diese mangelhafte Übereinstimmung der Kombinationsbeziehungen bei M_{IV}, M_V nicht gut zu verstehen.

Tabelle 1.

Absorptionsfrequenzen nach Messungen von Lindberg. 76 Os und 77 Ir nach Rogers.*

ν/R	M_V	M_{IV}	M_{III}
74 W	136,0	140,5	167,0
76 Os	147,12	152,51	181,28
77 Ir	152,87	158,37	187,85
78 Pt	158,6	164,4	194,9
79 Au	164,8	171,0	202,2
80 Hg	170,9	177,3	210,0
81 Tl	177,4	184,6	217,8
82 Pb	184,3	192,0	225,9
83 Bi	191,4	199,5	234,1
90 Th	244,8	256,7	297,7
92 U	261,0	273,9	316,7

Tabelle 2.

Aus Absorptionsgrenze L_{III} und Emissionslinien berechnete Werte von M_{III}, M_{IV} und M_V.

ν/R	$L_{III} - (L_{III} M_V) = [M_V]$	$L_{III} - (L_{III} M_{IV}) = [M_{IV}]$	$L_{III} - (L_{III} N_V) + (M_{III} N_V) = [M_{III}]$
74 W	132,80	137,40	167,60
76 Os	143,79	148,51	181,10
77 Ir	149,82	155,43	187,28
78 Pt	155,44	161,34	193,86
79 Au	162,29	168,55	201,96
80 Hg	168,82	175,23	—
81 Tl	175,69	182,74	217,54
82 Pb	182,88	190,43	225,88
83 Bi	189,98	197,95	233,82
90 Th	243,84	255,51	296,49
92 U	261,42	274,35	316,53

Eine mögliche Erklärung findet man aber, wenn man annimmt, daß bei den Absorptionsübergängen Auswahlregeln gelten, wie es bekanntlich bei den Emissionslinien der Fall ist. Um dies einzusehen, sei auf das vollständige Niveauschema von Wolfram (Fig. 2) verwiesen. Nebenbei sei bemerkt, daß diese Darstellung mit ν/R in logarithmischer Skale für die röntgenspektroskopischen Niveaudiagramme sehr vorteilhaft ist, weil dann die verschiedenen Niveaus ziemlich gleichmäßig verteilt werden. Im übrigen ist dies Diagramm ganz analog den Grotrianschen Diagrammen bei den optischen Spektren, und man hat hier mit denselben Auswahlregeln für

* R. A. Rogers, Phys. Rev. **29**, 205, 1927; **30**, 747, 1927.

die Emissionsübergänge zu rechnen wie dort. Im allgemeinen treten nur solche Linien auf, welche Übergängen zwischen benachbarten Vertikal-

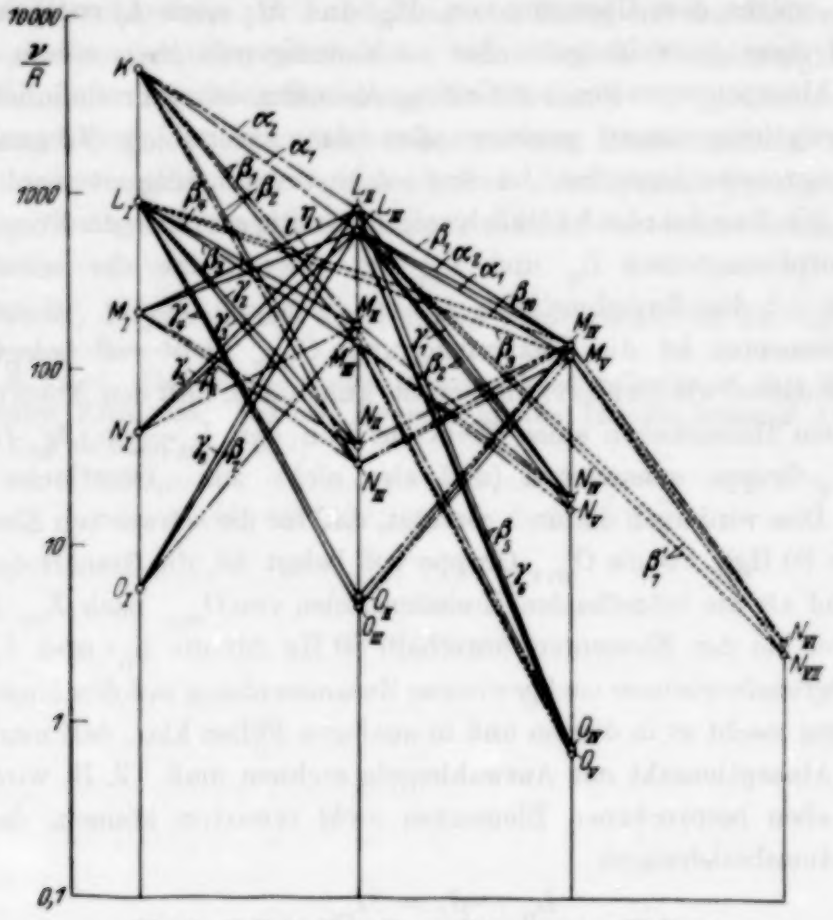


Fig. 2. Vollständiges Niveaudiagramm von Wolfram.

linienniveaus entsprechen, während z. B. Übergänge zwischen Niveaus derselben Vertikalreihe verboten sind. (In vereinzelten Fällen sind schwache

Tabelle 3.

Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten von M_{III}, M_{IV} und M_V.

ν/R	$M_V - [M_V]$	$M_{IV} - [M_{IV}]$	$M_{III} - [M_{III}]$
74 W	3,1	3,1	0,3
76 Os	3,3	4,0	0,2
77 Ir	3,1	2,9	0,6
78 Pt	3,2	3,1	1,0
79 Au	2,5	2,5	0,2
80 Hg	2,1	2,1	—
81 Tl	1,7	1,9	0,3
82 Pb	1,4	1,6	0,0
83 Bi	1,4	1,6	0,3
90 Th	1,0	1,2	1,2
92 U	— 0,4	— 0,5	0,2

Linien nachgewiesen, welche dem Überspringen einer Vertikalreihe entsprechen. Als Beispiel davon sind zu erwähnen die Dublette β_9, β_{10} der L-Reihe, welche dem Übergang von M_{IV} und M_V nach L_I entspricht.)

Daß diese Auswahlregeln aber auch wenigstens in gewissen Fällen bei den Absorptionsgrenzen zur Geltung kommen, ist wahrscheinlich. Da die Absorptionsprozesse gewissermaßen den reversiblen Vorgang der Emissionsprozesse darstellen, ist eine solche Gesetzmäßigkeit wohl zu erwarten. Wie Sandström* kürzlich zeigen konnte, stimmen die Frequenzen der Absorptionsgrenzen L_{II} und L_{III} bei einer Reihe der schwereren Elemente mit den Emissionslinien γ_6 bzw. β_5 genau überein. Gerade bei diesen Elementen ist die Elektronengruppe $O_{IV,V}$ nicht voll belegt, und man muß daher, wie Sandström betont, annehmen, daß den Absorptionsgrenzen ein Herausheben eines Elektrons von der L_{II}- bzw. L_{III}-Gruppe zur $O_{IV,V}$-Gruppe entsprechen (und also nicht zur „Oberfläche" des Atoms). Dies wird auch dadurch gestützt, daß für die schwersten Elemente (oberhalb 80 Hg), wo die $O_{IV,V}$-Gruppe voll belegt ist, die Grenzfrequenzen höher sind als die betreffenden Emissionslinien von $O_{IV,V}$ nach L_{II}, L_{III}.

Dieser bei den Elementen unterhalb 80 Hg für die L_{II}- und L_{III}-Absorptionsgrenzfrequenzen nachgewiesene Zusammenhang mit den Emissionsübergängen macht es in diesem und in analogen Fällen klar, daß man auch bei dem Absorptionsakt mit Auswahlregeln rechnen muß. Z. B. wird man bei den eben besprochenen Elementen *nicht* erwarten können, daß die Kombinationsbeziehungen

$$L_{II} - \beta_1 = M_{IV}$$

und

$$L_{III} - \alpha_1 = M_V$$

gültig sein sollen, denn die von $L_{II,III}$ und von $M_{IV,V}$ herausgehobenen Elektronen werden wegen der Auswahlregeln an *verschiedene* äußere Endniveaus geführt. Daß hier auch wirklich ein kleiner Kombinations„defekt" vorhanden ist, wurde oben gezeigt. In Übereinstimmung hiermit steht auch die aus der Tabelle 3 abzulesende Tatsache, daß die Kombinationsdefekte bei M_{IV} und M_V einander gleich sind.

Anders wird es, wenn man eine Kombinationsbeziehung zwischen M_{III} und L_{II} oder L_{III} aufstellt, denn diese Niveaus liegen alle in derselben Vertikalreihe und gehorchen daher identischen Auswahlregeln. Die früher angegebene Beziehung

$$L_{III} - L_{III}N_V + M_{III}N_V = M_{III}$$

ist daher erfüllt, wie auch die numerischen Daten zeigten.

* A. Sandström, ZS. f. Phys. **66**. 784. 1930.

Der hier bemerkte Umstand, daß auch für die Absorptionsgrenzen Auswahlregeln zu berücksichtigen sind, dürfte eine Erklärung dafür sein, daß bei Berechnungen zur Aufstellung von Energieniveautabellen oft Unstimmigkeiten gefunden wurden, die scheinbar die Meßgenauigkeit nicht erwarten ließ. In dieser Beziehung ist die von Idei* gewählte Methode zur Berechnung der Energieniveaus, wo nur Emissionslinien verwandt wurden, einwandfrei und zeigte auch ihre Überlegenheit bei der Deutung und Zuordnung von verschiedenen Spektrallinien besonders im langwelligen Gebiet.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, 30. Dezember 1930.

* S. Idei, The precise Measurements of the α-Group of the X-Rays in the heavy Elements. Science Reports of the Tôhoku Imperial University Series I, Vol. XIX, Nr. 5.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Nachweis von Elektroneninterferenzen an organischen Flüssigkeiten, insbesondere an Ölen.

Von **A. Bühl** und **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1930.)

Bei der Reflexion von 100- bis 400-Volt-Elektronen treten an Öloberflächen gut definierte und reproduzierbare Interferenzen auf. Die Lage der Interferenzen kann mittels der Braggschen Beziehung durch bestimmte Ebenenabstände beschrieben werden. So findet man an Triolein $d = 12{,}3$ Å; an Ölsäure ungefähr 12 Å; an Paraffinöl 4 bis 5 Å; an Valvoline bei frischer Oberfläche 8,72 Å; bei alter Oberfläche 9,9 Å; an Veedol 9,9 Å. dazu noch einige kleine $d = 6$ bis 8,5 Å; an Texacoöl $d = 3{,}15$ und 6,65 Å. Die Methode erscheint geeignet zur Oberflächenanalyse organischer Flüssigkeiten, soweit der Dampfdruck die Elektronenreflexion nicht stört.

1. Die vorliegende Untersuchung bezweckt weniger eine eingehende Erforschung der Oberflächenstruktur bestimmter Stoffe, als vielmehr die Feststellung der experimentellen Möglichkeiten, die zu solchen Aufgaben geeignet scheinen. Insbesondere ist auch die Auswahl der untersuchten Substanzen ziemlich willkürlich. Es kamen einige technische Öle, Ölsäure und Triolein zur Verwendung. Die Substanzen wurden nicht besonders gereinigt, sondern ohne jede Vorbehandlung in die Versuchsröhre gegeben. In allen Fällen erhielten wir gut reproduzierbare Beugungsmaxima, die sich bei den meisten Stoffen mittels der Braggschen Beziehung darstellen ließen.

Man findet also bei diesen Stoffen eine definierte Schichtung der Oberfläche, wobei ein bestimmter Ebenenabstand angebbar ist. Bei Ölsäure und Triolein stimmt dieser Abstand innerhalb der Fehlergrenzen mit der Länge der Moleküle überein, so daß man annehmen darf, daß die Oberfläche aus (einer oder mehreren) Schichten besteht, in denen die Moleküle senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Wir betonen aber ausdrücklich, daß wir nicht wissen, ob die gefundenen Abstände den Flüssigkeiten selber zukommen oder etwaigen geringen Verunreinigungen, auf die die Oberfläche gerade sehr empfindlich ist.

2. Versuchsanordnung. Benutzt wurde die schon öfters von dem einen von uns* verwandte Methode des konstanten Reflexionswinkels mit variierter Strahlgeschwindigkeit. Die Elektronen kommen von einem Glüh-

* E. Rupp, Ann. d. Phys. **1**, 801, 1929.

draht (Wolfram), werden durch das Feld zwischen Draht und einer Blende beschleunigt, treffen so unter definiertem Einfallswinkel ϑ auf das Präparat und gelangen unter dem Reflexionswinkel ϑ in den Auffänger, wo sie elektrometrisch gemessen werden. Durch Variation der beschleunigenden Spannung erhält man verschiedene Wellenlängen, von denen einige bestimmte der Braggschen Beziehung genügen werden. Man bekommt so Reflexionsmaxima für bestimmte Voltgeschwindigkeiten, deren Feststellung zunächst die experimentelle Aufgabe ist.

Fig. 1 und 2 zeigen die verwendete Versuchsröhre mit ihren Einzelheiten. Kanalblende B_1, Präparattisch T und Auffängerblende B_2 sind auf einer

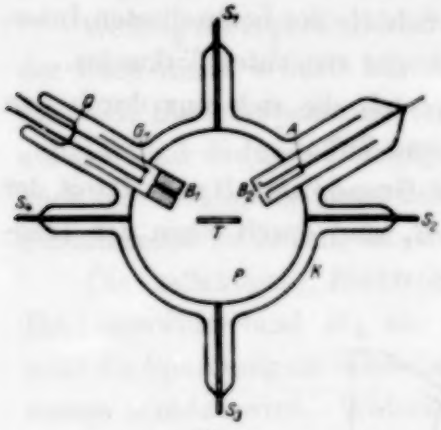


Fig. 1.
Schema der Versuchsröhre.

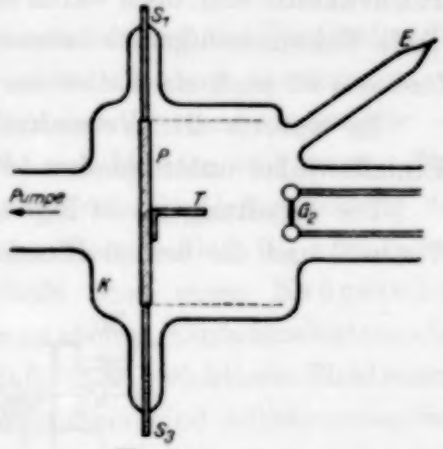


Fig. 2.
Röhre zur Reflexion an Flüssigkeitsoberflächen.

Metallplatte P fest montiert, die ihrerseits durch vier Tragstifte S gehalten wird. Die Stifte sind in Ansatzstutzen des Glaskolbens K eingeschmolzen. Die Innenwand der Röhre ist mit Drahtnetz zu elektrostatischem Schutz ausgekleidet. Als Glühdrahthalter werden gewöhnliche Glühlampengestelle mit dem entsprechenden Wolframdraht versehen und bei Q an die Versuchsröhre angeblasen. Der mit dem Elektrometer verbundene innere Teil des Auffängers ist ebenfalls mit einem Metallstift direkt in das Glas eingeschmolzen. Die Isolation genügt bei gut ausgeheizter Röhre allen Anforderungen vollkommen*.

Da nirgends Kittstellen vorkommen, kann zur Abgabe noch vorhandener Gasreste das Erwärmen von außen durch einen Bunsenbrenner schon recht wirksam betrieben werden. Außerdem ist ein stark belastbarer, besonderer Glühdraht G_2 so angebracht (Fig. 2), daß durch

* Blende B_1 Durchmesser 0,2 mm, Länge 10 mm; B_2 0,3 mm; Abstand Präparat—Blenden je 15 mm.

Elektronenbeschießung bei hoher Spannung die Metallteile gut entgast werden können.

Das Einbringen der zu untersuchenden Probe erfolgt durch das Ansatzrohr E mittels eines Glasstäbchens: man trägt so einen Tropfen der Substanz auf den Tisch T auf und verteilt ihn nötigenfalls ein wenig. Wenn die Metallteile vorher im Vakuum in der genannten Weise gut entgast waren, schadet das kurze Öffnen der Apparatur zur Präparateinführung nicht viel, da die Gasaufnahme der Metalle nur langsam vonstatten geht. Das Rohr E wird nach dem Einfällen abgeschmolzen.

Das Vakuum wird natürlich bei der Anwesenheit der Öle kein extremes Hochvakuum sein, doch waren meistens keine sichtbaren Entladungen durch Tesla-Vakuumprüfgeräte festzustellen. Die Schärfe der beobachteten Interferenzen ist auch ein Kriterium für die Güte des erreichten Vakuums.

Es wurden drei Versuchsröhren verwendet, die sich nur durch den Einfallswinkel unterschieden ($\vartheta = 30$, 60 und 75°).

Die Schaltung ist in Fig. 3 dargestellt: Grundplatte P und damit der Tisch T und die beiden Blenden B_1 und B_2 sind durch einen der Trag-

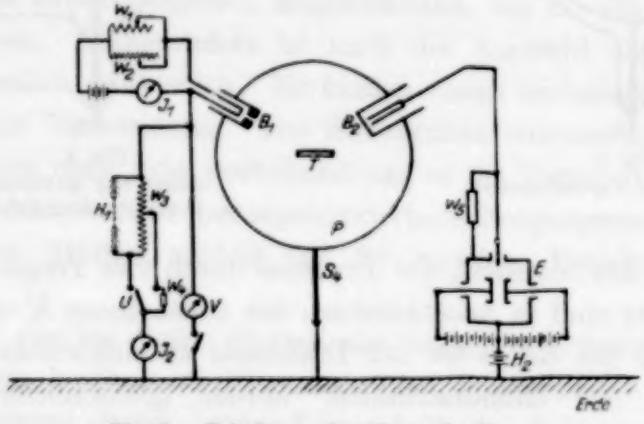


Fig. 3. Schaltung der Versuchsröhre.

stifte S geerdet. Der Heizstrom des Glühdrahtes ist durch zwei parallel geschaltete, verschieden große Widerstände W_1 und W_2 sehr fein regulierbar, zur Grobeinstellung dient auch das Amperemeter J_1. Die Feineinstellung und Konstanthaltung der Elektronenmenge wird mittels des Milliamperemeters J_2 kontrolliert, das den Gesamtelektronenstrom mißt, wenn man das Voltmeter V abschaltet. Der Heizstrom betrug im allgemeinen 0,8 Amp., die Gesamtemission 5 bis 10 mA.

Die beschleunigende Spannung wird der Trockenbatterie H entnommen und an dem Voltmeter V abgelesen. (Wegen des Potentialabfalles am Glühdraht wäre symmetrische Schaltung des Heizkreises notwendig, doch

beträgt der Fehler nur etwa 1 Volt, so daß er bei den verwendeten Geschwindigkeiten von 60 bis 400 Volt unberücksichtigt bleiben kann.) Die Batterie H ist durch einen hochohmigen Schiebewiderstand W_3 überbrückt, so daß eine kontinuierliche Veränderung der Spannung erfolgen kann. Dies erwies sich als notwendig, da bei Verwendung von Stöpseln jedesmal der Emissionsstromkreis unterbrochen wird, wodurch wahrscheinlich undefinierte Influenzladungen in der Nähe des Glühdrahtes und wohl auch wechselnde Aufladungen der (ziemlich gut isolierenden) Ölschicht auftreten, so daß keine reproduzierbaren Elektrometerausschläge erfolgen. (Diese Erscheinung zeigt sich bei Reflexion an gut isolierenden Kristallen (z. B. Quarz) noch viel ausgeprägter.)

Wichtig für reproduzierbare Ergebnisse ist auch noch der Umschalter U, der dazu dient, schnell hintereinander zwei verschiedene Spannungen — die volle Batteriespannung und die am Schiebewiderstand eingestellte — anlegen und dadurch Bezugspunkte jederzeit nachprüfen zu können. Um auch bei Betätigung dieses Schalters keine vollständige Unterbrechung des Stromkreises zu haben, ist ein hochohmiger Nebenschluß W_4 vorhanden.

Die reflektierte Elektronenmenge fließt über einen Krügerschen Hochohmwiderstand W_5 ab, ein Edelmannsches Einfadenelektrometer mißt die Spannung an demselben, die als Maß für die reflektierte Elektronenmenge benutzt wird. Widerstand und Zuleitungen sind selbstverständlich durch Metallrohre geschützt, außerdem liegt um den Glasstutzen des Auffängers eine mit dem Elektrometergehäuse verbundene Stanniolmanschette, die ein Überkriechen von Ladungen vom Glühdraht her verhindert.

Will man nur Elektronen, die ohne Geschwindigkeitsverlust an dem Präparat reflektiert sind, messen, so bringt man das Elektrometergehäuse samt den zugehörigen Teilen auf ein negatives Potential, das einige Volt höher ist als die beschleunigende Spannung am Glühdraht (Batterie H_2). Wie jedoch schon der eine von uns früher festgestellt hat*, ist das Vorherrschen von Elektronen ohne Geschwindigkeitsverlust nach Reflexion an Nichtleitern sehr wenig ausgeprägt, und die Erfahrung zeigte bei den hier verwendeten Substanzen, daß man auch ganz ohne Gegenfeld gute Interferenzen bekommt, und dabei mit geringerer Elektrometerempfindlichkeit auskommt, also bequemer messen kann. Mitunter wurden kleine Gegenfelder von 4 bis 10 Volt benutzt.

Ströme positiver Ionen konnten wir bei der verwendeten Elektrometerempfindlichkeit nicht nachweisen.

---

* E. Rupp, Ann. d. Phys. **3**, 497, 1929.

3. Versuchsergebnisse. Triolein. Die Meßergebnisse dieses Stoffes sollen besonders ausführlich behandelt werden, um gleichzeitig die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode zu veranschaulichen.

Für $\vartheta = 60^0$ liegen vier verschiedene Meßreihen vor, die an drei verschiedenen Ölfüllungen gewonnen wurden (eine der Kurven ist in Fig. 4b wiedergegeben). Eine Probe war auf Nickelblech aufgetragen, die andere auf Kupfer, um einen etwaigen Einfluß der Unterlage feststellen zu können. Die erhaltenen Maxima erwiesen sich aber von der Unterlage unabhängig,

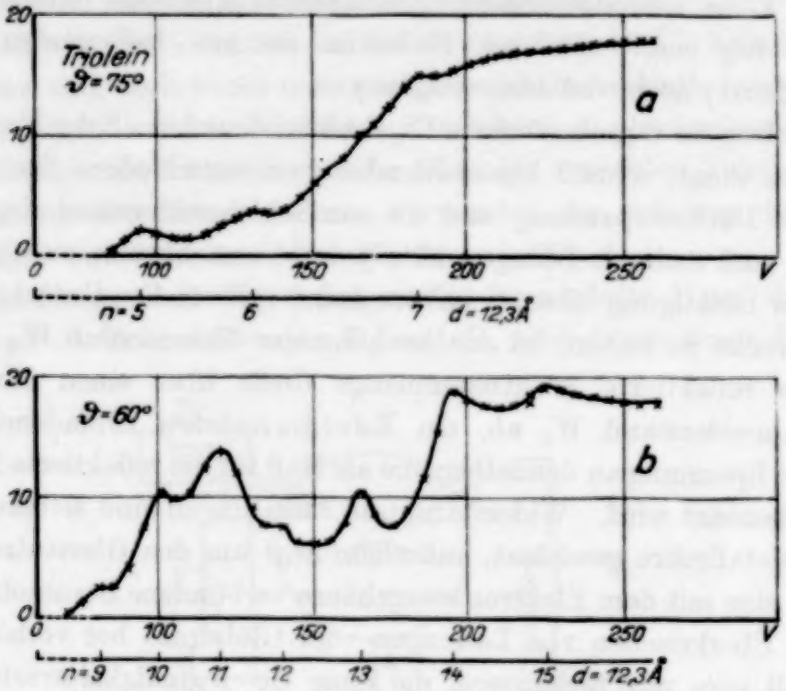


Fig. 4. Reflexion an Triolein bei $\vartheta = 75^0$ (*a*) und 60^0 (*b*).

was zeigt, daß man, genügende Dicke der Schicht vorausgesetzt, nur an letzterer Reflexionen erhält.

Eine zeitliche Änderung in der Lage der beobachteten Maxima ist bei Triolein nicht erkennbar. Die Präparate zeigen noch zwanzig Stunden nach dem Einbringen in die Versuchsröhre bei den gleichen Spannungen ihre Maxima. Offenbar waren die Schichten so dick, daß eine vollständige Verdampfung noch nicht eingetreten war.

Die Voltlagen der sieben Maxima stimmen bei allen vier Kurven gut überein. Die Höhe der Maxima läßt jedoch, wie schon bei anderen Fällen bekannt, keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen. Woher diese Änderungen der Intensität von einer Beobachtungsreihe zur anderen kommen, ist unbekannt. Man muß sich also vorerst mit der Feststellung definierter Voltlagen der Maxima begnügen.

Wertet man die Ergebnisse nach Gleichung (1) aus,

$$V = \frac{37{,}5}{\cos^2 \vartheta} \left(\frac{n}{d}\right)^2, \tag{1}$$

so sind die gemessenen Voltlagen im Einklang mit der Annahme $d = 12{,}3$ Å und $n = 9$, 10, 11, 12, 13, 14 und 15.

Desgleichen liegen zwei Kurven für $\vartheta = 75^0$ vor, deren (weniger gut ausgeprägte) Maxima für $d = 12{,}3$ Å $n = 5$, 6 und 7 geben (Fig. 4a). Die gesamten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Triolein.

Volt beob.	Volt ber.	n	d
		$\vartheta = 75^0$	
95	92	5	12,13
130	132,5	6	12,42
132			
185	180	7	12,20
		$\vartheta = 60^0$	
80	80,0	9	12,30
80			
100	98,8	10	12,25
100			
120	119,5	11	12,30
122			
138	142,0	12	12,46
140			
165	167	13	12,45
165			
195	193,5	14	12,30
195			
195			
195			
225	222	15	12,25
225			
225			
		Mittel	$d = 12{,}32 \pm 0{,}1$ Å

Spalte 1 enthält die gemessenen (der Fig. 4 entnommenen) Voltlagen der Maxima, Spalte 3 die Ordnung und Spalte 4 die daraus berechneten Netzebenenabstände d in Ångström. Das Mittel (mit Berücksichtigung der Zahl der den einzelnen Werten in Spalte 4 entsprechenden Beobachtungen) ist $d = 12{,}32 \pm 0{,}1$ Å.

Um die Eindeutigkeit der Zuordnung der einzelnen Voltlagen zu veranschaulichen, sind in Spalte 2 die diesem Abstand d (also dem Mittelwert) entsprechenden Spannungen berechnet. Man erkennt, daß die beobachteten

Voltzahlen sehr gut mit den berechneten übereinstimmen, wenn man bedenkt, daß V aus den Beobachtungskurven nur mit einer Genauigkeit von $\pm$ 3 Volt bestimmt werden kann. Man könnte zwar kleinere Stufen der Beschleunigungsspannung bei der Messung wählen, aber dann könnten die zu einer Meßreihe nötigen Zeiten so groß werden, daß sekundäre Störungen, insbesondere Intensitätsschwankungen, in solchem Maße auftreten, daß keine Verbesserung der Genauigkeit erreicht wird.

Der gefundene Wert für d stimmt gut überein mit der auf ganz anderen Wegen bestimmten Länge des Trioleinmoleküls*.

Nimmt man als gesichert an, daß die gemessene Größe tatsächlich die Länge der Molekel ist, so folgt aus unseren Versuchen, daß an der Oberfläche von Triolein (in einer Schicht, die bestimmt viele Moleküle dick ist), die einzelnen Moleküle senkrecht angeordnet sind und so mindestens *einen* bestimmten Ebenenabstand gleich der Moleküllänge verursachen. Ob mehrere und wieviel solcher paralleler Schichten vorhanden sind, wäre erst aus den Intensitätsverhältnissen (Schärfe der Maxima) zu ermitteln, doch sind solche Rechnungen wegen der oben erwähnten noch ungeklärten, schwankenden Intensitätsverhältnisse zurzeit noch verfrüht.

Es ist bemerkenswert, daß die Einführung eines von Null verschiedenen Gitterpotentials sich als überflüssig erweist. Dies gilt sowohl für Triolein als auch für alle folgenden untersuchten Flüssigkeiten.

Ölsäure. Das Präparat gibt zahlreiche Maxima, die mit Netzebenenabständen von ungefähr 12 Å verträglich sind, eine regelrechte Zuordnung war jedoch nicht möglich. Ob das Präparat unsauber war, oder die Apparatur selbst mit anderen Stoffen verschmutzt war, ist nicht entschieden. Während man jedoch bei Triolein, als einem chemisch einheitlichen Stoff, auf ausgezeichnete Oberflächenreinheit schließen konnte, dürfte es sich hier wohl um geringe Verunreinigungen der Ölsäure handeln, die gerade in der Oberflächenschicht schon sehr stören können.

Paraffinöl. Auch bei diesem Stoff sind definierte Maxima in großer Zahl vorhanden, doch ist eine sichere Zuordnung auch nicht möglich gewesen. Ein Abstand von etwa 5 bis 6 Å scheint vorzuwiegen, doch rührt sicher ein Teil der beobachteten Maxima von viel größeren Netzebenenabständen her.

Technische Öle.

Die folgenden Öle sind hochwertige Schmiermittel. Sie zeichnen sich durch eine verhältnismäßig gut definierte chemische Beschaffenheit aus

* Vgl. Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 6, S. 331.

und können nach den Untersuchungen von S. Kyropulos* teils als Isoparaffine, teils als Naphthene aufgefaßt werden. Zu den Isoparaffinen zählt von den hier untersuchten Ölen Valvoline und Veedol. Als Vertreter der Naphthene kam ein Texacoöl (Motoroil Heavy) zur Verwendung.

Valvoline (schwer). Die Messungen sind stark durch plötzliche Intensitätsschwankungen der Reflexion gestört. Trotzdem sind eine Reihe

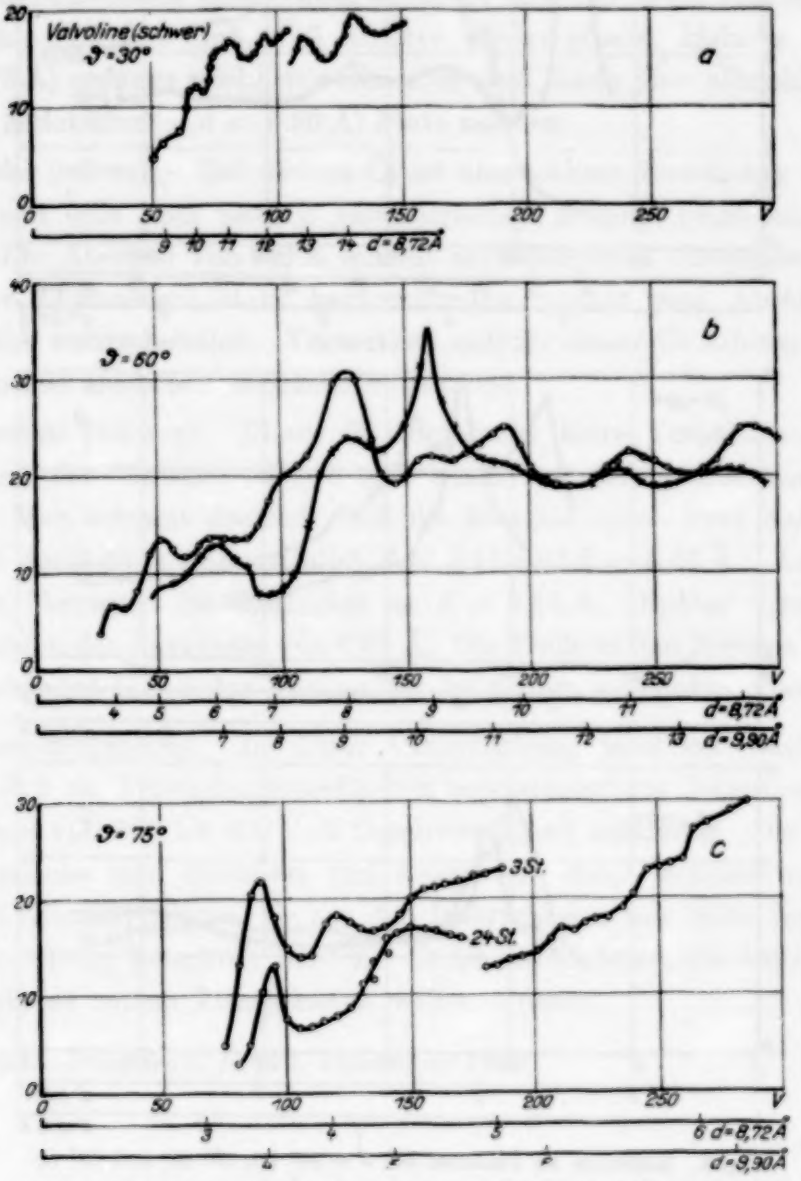


Fig. 5. Reflexion an Valvolineöl bei $\vartheta = 30^0$ (*a*), 60^0 (*b*) und 75^0 (*c*).

von Maxima sehr gut reproduzierbar und treten bei jeder neuen Ölprobe wieder deutlich hervor. Es liegen fünf Meßreihen für 30^0, sechs Reihen

* S. Kyropulos, ZS. f. phys. Chem. (A) **144**, 22, 1929.

für 60° und sieben für 75° vor. In der Fig. 5 ist wieder nur eine Auswahl von Kurven wiedergegeben, um die Übersicht nicht zu erschweren.

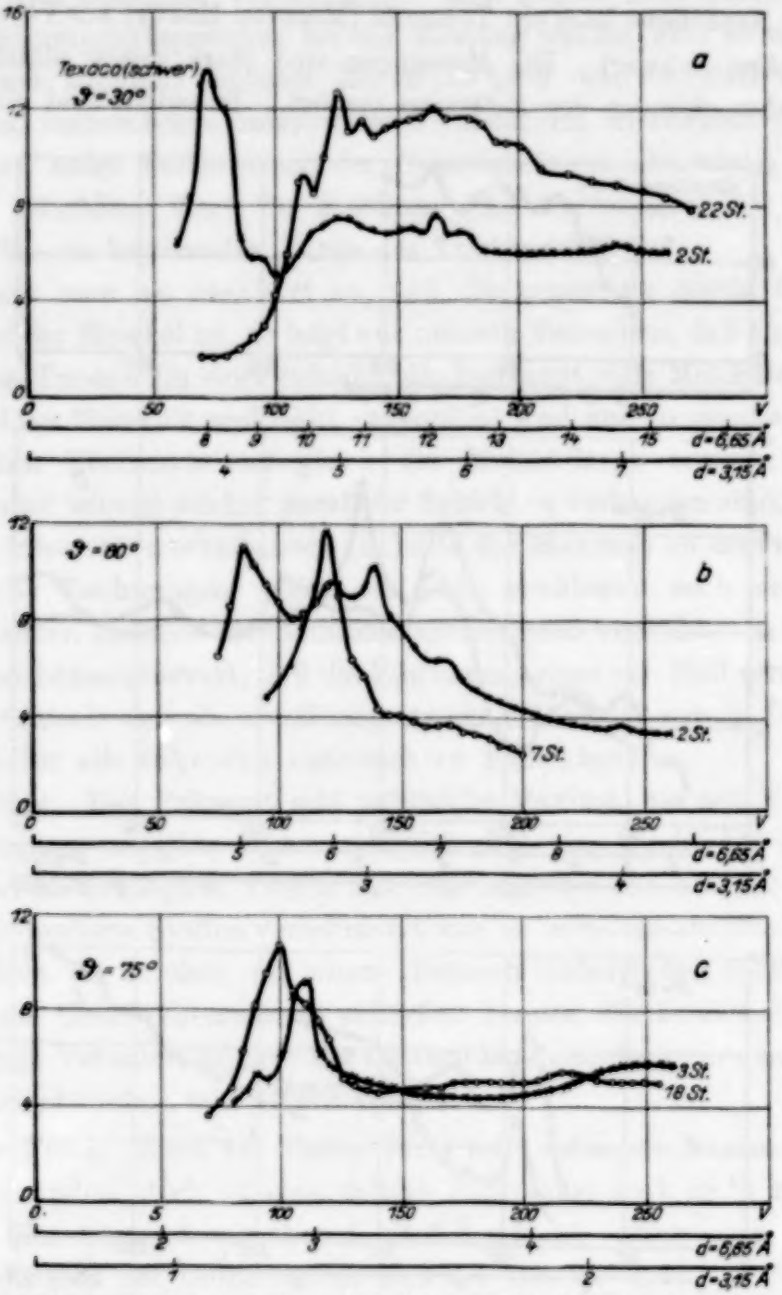


Fig. 6. Reflexion an Texacoöl bei $\vartheta = 30°$ (a), 60° (b) und 75° (c).

Man findet bei Valvoline, vor allem bei dem 75°-Messungen, zwei verschiedene Netzebenenabstände, von denen zu Anfang der Messung der kleinere deutlich hervortritt, während der größere nach 24stündigem Altern der Schicht allein übrigbleibt. Auch bei den anderen Winkeln

kommen diese Veränderungen zum Vorschein, sind aber dort nicht so ausgeprägt.

Man findet $d = 8{,}72$ Å bald nach Einbringen der Ölprobe. Dieser Abstand ist immer sehr deutlich vorhanden, wobei bei 75° die Ordnungen 4; 5 und andeutungsweise 6 beobachtet sind, bei 60° die Ordnungen $n = 4$ bis 12, bei 30° $n = 9$ bis 14.

Nach 24 Stunden findet man mitunter nur den Wert 9,90 Å, woraus man wohl schließen muß, daß leichter verdampfbare, kleinere Moleküle ($d = 8{,}72$ Å) anfangs reichlich vorhanden sind, dann aber allmählich einer anderen Molekülsorte ($d = 9{,}90$ Å) Platz machen.

Veedol (schwer). Bei diesem Öl ist eine sichere Zuordnung der zahlreichen und teils auch zeitlich veränderlichen Maxima nicht möglich gewesen. Ein Abstand von 9,9 Å scheint nach längerem Altern der Schicht (ungefähr 24 Stunden) stark hervorzutreten, vorher sind Abstände von 6 bis 8,5 Å wahrscheinlich. Vermutlich enthält dieses Öl zahlreiche Komponenten mit ähnlichen Moleküldimensionen.

Texacoöl (schwer). Dieses Öl zeigt recht klare Verhältnisse für die Zuordnung der Maxima. Fig. 6 gibt einen Teil der gemessenen Kurven wieder. Man erkennt deutlich, daß die Maxima durch zwei Netzebenenabstände darstellbar sind, nämlich $d = 3{,}15$ und $d = 6{,}65$ Å. An frischen Ölproben überwiegt die Reflexion an $d = 3{,}15$ Å. Später verschwindet sie zugunsten des Abstandes von 6,65 Å. Die Pfeile in den Figuren bedeuten die berechneten Lagen der Maxima für die beiden genannten Abstände.

Zusammenfassung. In dieser Untersuchung wird der Nachweis erbracht, daß an Flüssigkeitsoberflächen reproduzierbare Interferenzen mit Elektronen von 100 bis 400 Volt Geschwindigkeit auftreten. Die Moleküle der Oberfläche sind orientiert und lassen sich durch bestimmte Ebenenabstände charakterisieren, die aus den Interferenzen mit Hilfe der Braggschen Beziehung berechnet werden. Es ist beabsichtigt, die Untersuchung mit möglichst reinen Flüssigkeiten weiterzuführen.

Berlin—Freiburg i. Br., 3. Dezember 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Polarisationsmessungen am Ramaneffekt von Flüssigkeiten.

Von **G. Placzek** und **W. R. van Wijk** in Utrecht.

(Eingegangen am 11. Dezember 1930.)

Es wird eine Methode angegeben, die es ermöglicht, mit der Woodschen Anordnung Polarisationsmessungen auszuführen, und über einige hiermit erhaltene Ergebnisse berichtet.

§ 1. Wie der eine von uns gezeigt hat*, ist die Kenntnis der Polarisation der Ramanlinien für die Auffindung des Niveauschemas der Kernschwingungen mehratomiger Moleküle von großer Bedeutung, weshalb die Erweiterung des vorhandenen Erfahrungsmaterials wünschenswert scheint. Bisher liegen über die Polarisation eine Reihe von Experimentaluntersuchungen vor**, von denen indes nur die Ergebnisse von Cabannes auf Messungen beruhen, während es sich bei den anderen um direkte oder indirekte Schätzungen handelt. Diese erfolgen bei Raman-Krishnan und Carrelli-Pringsheim-Rosen durch visuelle Beurteilung der Schwärzungen auf der Platte, bei Bhagavantam auf Grund von Photometerkurven, wobei an Stelle von Schwärzungsmarken Hg-Spektren verschiedener Expositionszeit verwendet wurden, ein Verfahren, das bekanntlich zur Erzielung quantitativer Resultate nicht anwendbar ist. Außerdem scheint uns nach der Beschreibung der Versuchsanordnung die notwendige Parallelität des einfallenden Lichtes nicht vorhanden zu sein. Wir müssen uns daher im folgenden auf die Ergebnisse von Cabannes beschränken, die auf Grund von quantitativen Intensitätsmessungen, bei denen der bekannte Depolarisationsgrad der Rayleighschen Linien zur Festlegung der Schwärzungskurve diente, erhalten sind.

---

* G. Placzek, ZS. f. Phys. im Erscheinen (im folgenden als l. c. zitiert).

** J. Cabannes, C. R. **187**, 654, 1928; P. Daure, C. R. **187**, 940, 1928; J. Cabannes, Trans. Farad. Soc. **25**, 813, 1929; C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. **122**, 23, 1929; A. Carrelli, P. Pringsheim, B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 511, 1929; S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 59, 1930; **5**, 603, 1930.

Eine Schwierigkeit für die Ausführung von Polarisationsmessungen besteht zunächst in der für schwächere Linien notwendigen langen Belichtungszeit. Während diese für Frequenzmessungen durch Verwendung der Woodschen Anordnung* auf ein Minimum herabgedrückt werden kann, ist das für Polarisationsmessungen zunächst nicht möglich, da der Depolarisationsgrad nur dann eine einfache physikalische Bedeutung hat, wenn das einfallende Licht parallel und von einfachem Polarisationszustand (z. B. linear polarisiert oder natürlich) ist und unter einem definierten Winkel beobachtet wird. (In der von Cabannes benutzten Anordnung — im folgenden kurz „ideale Anordnung" genannt — wird mit parallelem, natürlichem Licht eingestrahlt und unter 90° beobachtet.) In der Woodschen Anordnung indes fällt das Licht von allen Seiten ein, und zwar — infolge der zahlreichen Reflexionen, auf denen gerade die Lichtstärke der Anordnung beruht — mit äußerst komplizierter Winkelverteilung und Polarisationszustand. Da nun aber der Depolarisationsgrad ϱ des gestreuten Lichtes für beliebige Richtungsverteilung und Polarisation der einfallenden Strahlung durch den in der idealen Anordnung auftretenden Depolarisationsgrad ϱ_i eindeutig bestimmt wird, könnte man zunächst versuchen, für die Woodsche Anordnung ϱ für jedes ϱ_i zu berechnen. Dies ist indes, wegen der erwähnten Verwickeltheit der Einstrahlungsbedingungen, nicht ausführbar. Dagegen ist es möglich, den Zusammenhang der beiden Größen in empirischer Weise festzulegen, indem man die in der idealen und in der Woodschen Anordnung gemessenen Depolarisationsgrade für eine Reihe verschieden polarisierter Linien miteinander vergleicht. Ist auf diesem Wege das zu jedem ϱ gehörige ϱ_i einmal ermittelt, so kann die Woodsche Anordnung direkt zu Polarisationsmessungen verwendet werden**.

Wir haben nun versucht, einen solchen Vergleich durchzuführen und zu diesem Zwecke eine Reihe von Ramanlinien, die von Cabannes in der idealen Anordnung untersucht worden sind, nunmehr in der Woodschen Anordnung gemessen. Da die von Cabannes gefundenen ϱ_i-Werte fast durchwegs in der Nähe von 0 oder von 1 liegen, läßt sich auf Grund derselben

---

* Phil. Mag. **6**, 729, 1928.

** Es ist zu beachten, daß Richtungsverteilung und Polarisation der einfallenden Strahlung zwar im wesentlichen durch Dimensionen und relative Lage von Hg-Bogen, Reflektoren und Ramanrohr bestimmt werden, aber zu einem kleinen Teil auch durch den Brechungsindex der Streuflüssigkeit beeinflußt werden könnten, so daß die Methode, wenn sie zur Untersuchung von Streusubstanzen verwendet werden soll, deren Brechungsindizes von denen der „Eichflüssigkeiten" stark verschieden sind, einer Kontrolle bedarf.

zwar nicht die vollständige Eichung des Woodschen Gefäßes für alle ϱ-Werte durchführen, aber da es sich bei der Messung neuer Linien in der Hauptsache wieder um diese beiden Punkte handeln wird (ihre Bevorzugung läßt sich auch theoretisch begründen, vgl. l. c.), ist mit der Festlegung des ϱ_i für sie schon viel gewonnen. Für die Ausdehnung der Eichung wird man trachten müssen, einige zwischenliegende Linien aufzufinden und diese dann auch in der idealen Aufstellung messen.

Zur Durchführung der Messungen haben wir die Stoffe C_6H_6 und CCl_4 gewählt, an denen im Anschluß an den Vergleich auch einige von Cabannes noch nicht gemessene Linien untersucht wurden. Die Belichtungszeit betrug im allgemeinen ungefähr $1^1/_2$ Stunden; für die stärkeren Linien war $^1/_2$ Stunde genügend, nur für die ungemein schwache CCl_4-Linie 1539 mußte 10 Stunden belichtet werden.

§ 2. Versuchsanordnung. Bei den Versuchen wurde die Woodsche Anordnung in jener Form verwendet, die in früheren Mitteilungen* bereits beschrieben ist. Vor dem Versuchsgefäß befand sich ein Schirm mit kreisförmiger Öffnung, die durch eine achromatische Linse auf den Spalt eines kleinen Fuess-Spektrographen abgebildet wurde. Zwischen Linse und Schirm war, nahe an der Linse, ein Kalkspat-Rhomboeder eingeschoben, so daß auf dem Spalt zwei getrennte Bilder der Schirmöffnung erschienen. Alle Dimensionen waren dabei so gewählt, daß minimale Trennung der beiden Bilder und möglichst symmetrischer Strahlengang erreicht wurde. Auch bei vollkommener Symmetrie des Strahlengangs werden indes durch den ungleichen Einfluß der Reflexionen und Brechungen die beiden Strahlenbündel in verschiedener Weise geschwächt, weshalb die Polarisation des auf die Platte gelangenden Lichtes von der des aus dem Rohre austretenden verschieden ist.

Es wäre nun zwar im Prinzip möglich, für den Vergleich mit den Cabannesschen Werten direkt die auf der Platte auftretenden Polarisationen zu verwenden und so nicht das Woodsche Rohr allein, sondern die ganze Aufstellung (inklusive Kalkspat, Linse und Spektrograph) zu eichen, wodurch eine Korrektur überflüssig würde. Wir haben dieses Verfahren jedoch nicht gewählt, weil erstens die Veränderung der Polarisation durch das optische System auch von der Spaltbreite abhängt und es — wie sich im folgenden zeigen wird — nützlich schien, Aufnahmen mit verschiedener Spaltbreite aufeinander beziehen zu können, und weil es sich zweitens

* L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **57**, 539, 1929; G. Placzek, Proc. Amsterdam **33**, 832, 1930.

zeigte, daß die „Apparaturpolarisation" von kleinen Veränderungen in der Justierung stark beeinflußt wurde. Wir haben es daher vorgezogen, die Eichung für das Woodsche Rohr allein durchzuführen und die Apparaturpolarisation nach der folgenden Methode bestimmt.

Zwischen Versuchsgefäß und Schirm konnte eine weiße Magnesiafläche eingeschoben werden, die das Licht einer seitlich befindlichen Glühlampe diffus reflektierte. Die so entstehende Strahlung ist unpolarisiert* und es wird auf diesem Wege eine homogene Beleuchtung der Schirmöffnung erreicht. Wird diese scharf auf den Spektrographenspalt abgebildet und auf vollständige Ausfüllung der Abbildungslinse geachtet, so sind die optischen Bedingungen für die Aufnahme des Ramanrohres und der weißen Fläche genau die gleichen, so daß die Polarisation des Spektrums der letzteren Aufnahme direkt den Korrekturfaktor darstellt, durch den die gemessenen Polarisationen der Ramanlinien zu dividieren sind, um die Apparaturpolarisation zu eliminieren. Nach jeder Ramanaufnahme wurde daher bei unveränderter Anordnung ein solches Spektrum aufgenommen. Je nach Spaltbreite und Justierung variierte der Korrekturfaktor von 1,16 bis 1,36. Die so erhaltenen Resultate für die Polarisationen der Linien waren dann nicht nur nach neuer Justierung stets genau reproduzierbar, sondern blieben auch — wie Tabelle 1 zeigt — für zwei verschiedene Gefäße von gleichem Bau übereinstimmend.

Bei der Ausmessung der Platten war es von Wichtigkeit, die beiden durch den Kalkspat getrennten Bilder an genau übereinstimmenden Stellen photometrieren zu können. Zu diesem Zwecke waren auf der Schirmöffnung zwei feine Kupferdrähte horizontal und symmetrisch zur Mitte ausgespannt, deren Bilder auf den Platten als Marken für die Einstellung des Photometers dienten.

Bekanntlich tritt auch nach sorgfältiger Destillation der Flüssigkeiten im Streuspektrum ein schwacher kontinuierlicher Grund auf. Trotz der geringen Intensität desselben war es bei schwachen Linien notwendig, seinetwegen zu korrigieren, wenn sein Depolarisationsgrad von dem der Linien verschieden war. Weil der Grund aber so schwach war, daß er nicht mehr mit Genauigkeit gemessen werden konnte, wenn die Linien in das günstigste Schwärzungsgebiet fielen, wurden auch einige Aufnahmen mit breitem Spalt (0,01 cm) ausgeführt, auf denen der Grund dann relativ verstärkt

---

* Vgl. G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 139, 1924. Wir haben uns von dieser Tatsache außerdem durch Beobachtung im Polarisationsapparat überzeugt.

ist, und zwar ist das Intensitätsverhältnis Grund : Linie in dem in Betracht kommenden Gebiet der Spaltbreite proportional. Dieses Intensitätsverhältnis wurde aus den Aufnahmen mit breitem Spalt bestimmt und das Ergebnis bei den endgültigen Aufnahmen mit schmalem Spalt (0,002 bis 0,003 cm) zur Korrektion benutzt.

Die Schwärzungsmarken wurden in einem Hilfsspektrographen aufgenommen, wobei von einem Stufenspalt, wie ihn Elliott benutzt hat*, Gebrauch gemacht wurde. Dieser bestand aus einer Messingplatte, welche mit acht 0,04 cm hohen Einschnitten verschiedener Länge (0,03 bis 0,25 cm) versehen war, und wurde fünffach verkleinert auf den weit geöffneten Spektrographenspalt abgebildet. Bei Beleuchtung mit einer kontinuierlichen Lichtquelle erhält man also acht Schwärzungsmarken zugleich auf der Platte.

Die Platten wurden mit dem Mollschen Mikrophotometer durchgemessen und die Schwärzungen auf Intensitäten umgerechnet. Die benutzten Plattensorten waren Ilford Special Rapid H & D 400 und Ilford Rapid Chromatic. Als Entwickler wurde Rodinal 1 : 20 verwendet. Die zur Untersuchung gelangenden Flüssigkeiten waren Kahlbaumpräparate, die vor der Aufnahme einer sorgfältigen, nach Bedarf auch mehrfachen, Destillation unterzogen wurden.

§ 3. Ergebnisse. Tabelle 1 bis 3 enthalten die gefundenen Depolarisationsgrade sowie die entsprechenden von Cabannes** für die ideale Anordnung erhaltenen Werte. Die Messungen an CCl_4 sind, wie bereits erwähnt, mit zwei verschiedenen Gefäßen angestellt. Die gute Übereinstimmung ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Hierbei sind die mit Gefäß II erhaltenen Ergebnisse, da ihnen eine größere Anzahl von Einzelmessungen zugrunde liegt als den übrigen, die genaueren und auch genauer als die Benzolwerte der Tabelle 3.

Vergleicht man in Tabelle 1 die ϱ-Werte für die durch Hg 4358 und Hg 4047 angeregten Ramanlinien, so zeigt sich, daß die letzteren systematisch ein wenig höher liegen. Es bleibt aber hierbei noch offen, ob dieser (sehr kleine) Effekt durch eine Frequenzabhängigkeit des Depolarisationsgrades hervorgerufen wird oder aber, was vielleicht auch möglich wäre, eine solche z. B. durch Veränderung des Reflexionsvermögens der Aluminiumreflektoren mit der Wellenlänge nur vorgetäuscht wird.

---

* A. Elliott, Dissertation Utrecht 1930.

** J. Cabannes, Trans. Farad. Soc. **25**, 813, 1929. Vgl. auch P. Daure, C. R. **187**, 940, 1928.

Tabelle 1. CCl_4.

	Hg 4358				Hg 4047		
	459	314	219	219 (antist.)	459	314	219
ϱ (Rohr I)	0,434	0,900	0,886	0,895	0,447	0,920	0,920
ϱ (Rohr II)	0,448	0,886	0,866	0,870	0,469	0,945	0,935
ϱ_i (Cabannes-Daure)	0,05	1	1	1	0,05	1	1

Tabelle 2. CCl_4 (neue Linien).

	Hg 4358	Hg 4047
758	0,944	0,960
789		
1539	0,58	

Tabelle 3. C_6H_6.

	606	847	992	1172	1585	3060
ϱ	0,99	0,90	0,35	0,78	0,99	0,49
ϱ_i (Cabannes)	1	—	0,035	1	1	0,6

Von den antistokesschen Linien wurde nur die stärkste gemessen; ihr Depolarisationsgrad stimmt genau mit dem der entsprechenden Stokesschen Linie überein, ein Resultat, das die Beobachtungen früherer Autoren bestätigt.

Vergleich der ϱ- und ϱ_i-Werte von Tabelle 1 lehrt das Folgende: Fast vollständiger Polarisation in der idealen Anordnung ($\varrho_i = 0{,}05$) entspricht in unserer Anordnung ein Depolarisationsgrad von 0,448, während unpolarisierte Linien auch hier unpolarisiert bleiben. Die Abweichung des ϱ von 1 bei den Linien 314 und 219 scheint uns darauf zurückzugehen, daß für diese Linien auch ϱ_i etwas kleiner als 1 ist, da, wie aus den Benzolmessungen hervorgeht (Tabelle 3), für die Linien 606 und 1585 $\varrho_i = 1$ genau mit $\varrho = 1$ übereinstimmt. Die allseitige Einstrahlung beim Woodschen Gefäße wirkt sich somit in der Weise aus, daß das Bereich der vorkommenden Polarisationsgrade eingeschränkt wird. Dies ist leicht zu verstehen, da im Grenzfalle von allseitig symmetrischer Einstrahlung die Streustrahlung für beliebige ϱ_i unpolarisiert ist. Bei einigen Aufnahmen, die ohne Reflektoren gemacht wurden und bei denen daher die Einstrahlung asymmetrischer ist und sich mehr der idealen Anordnung nähert, zeigte sich auch in der Tat, daß der $\varrho_i = 0{,}05$ entsprechende ϱ-Wert kleiner wurde.

In Tabelle 2 sind die Depolarisationen für zwei von Cabannes noch nicht gemessene Linien angegeben. Wir finden für das Dublett 758, 789, daß die beiden Komponenten von gleicher Intensität und gleich polarisiert sind, ein Umstand, der für die Erklärung der Aufspaltung von Interesse ist, weil er die Möglichkeit eines qualitativ verschiedenen Ursprungs der Komponenten ausschließen dürfte. Aus dem gemessenen ϱ-Werte ist zu folgern, daß ϱ_i sehr nahe bei 1 liegt.

Die Untersuchung der Linie 1539 schien uns von besonderem Interesse, da sie als Oberton der vorigen aufzufassen ist*, und die Theorie zeigt, daß die Größen, durch deren Symmetrie die Polarisation der Ramanlinien bestimmt wird, für Grund- und Oberton verschieden sind und im allgemeinen auch verschiedene Symmetrie haben. (Für die Grundschwingung ist die Größe $\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}$, für den Oberton $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_i^2}$ maßgebend. α Polarisierbarkeit, q_i Normalkoordinate**.) Wie aus dem Ergebnis hervorgeht, sind die beiden Linien auch tatsächlich verschieden polarisiert; das ϱ_i, das dem Wert $\varrho = 0{,}58$ entspricht, ist infolge des Fehlens von Bezugspunkten noch nicht genau anzugeben, aber jedenfalls stark von 1 verschieden.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse für Benzol, und zwar sind alle angegebenen Linien durch Hg 4358 angeregt, mit Ausnahme der Linie 3060, die von Hg 4047 herrührt. Für die Linien 606 und 1585 sind ϱ und ϱ_i genau übereinstimmend gleich 1, dagegen finden wir für 1177 einen etwas kleineren Wert. Wir möchten das, ebenso wie im Falle von CCl_4, auf eine Abweichung des ϱ_i von 1 zurückführen. Der für die Linie 3060 gefundene Wert 0,486 bedeutet fast vollständige Polarisation, da er nur wenig höher als der $\varrho_i = 0{,}05$ entsprechende Wert 0,448 liegt. Cabannes findet jedoch hier $\varrho_i = 0{,}6$. Wie indes Bhagavantam** bemerkt, dürfte sich dieser Wert auf die Linien 3046 und 3060 gemeinsam beziehen. Unsere Messung hingegen betrifft nur 3060.

Von Interesse ist ferner das Verhalten der Linie 992, für die Cabannes $\varrho_i < 0{,}035$ findet. Unser Wert (0,35) liegt beträchtlich unterhalb des Wertes für $\varrho_i = 0{,}05$ (0,448). Hieraus könnte man vielleicht schließen, daß im Gebiete kleiner Depolarisationsgrade die Anordnung besonders empfindlich ist und hier kleine Unterschiede in den ϱ_i bereits große Unterschiede in den ϱ hervorrufen. Da indes bei der vorliegenden Linie die Korrektion für den kontinuierlichen Grund größer war als bei allen anderen,

* Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.
** l. c.

bedarf dieser Punkt noch genauerer Untersuchung. Für die von Cabannes nicht gemessene Linie 847 schließlich ergibt sich ein etwas unter 1 liegender Depolarisationsgrad.

Zusammenfassend scheint uns aus den vorliegenden Ergebnissen hervorzugehen, daß die Verwendung der Woodschen Anordnung für Polarisationsmessungen möglich und wegen der kurzen Belichtungszeiten von Vorteil ist. Wir haben die vorliegende Methode auf die Untersuchung der Polarisation des am kritischen Punkte auftretenden Kontinuums* angewandt, worüber gesondert berichtet wird.

Herrn Professor Ornstein möchten wir für sein Interesse an dieser Arbeit danken.

---

* G. Placzek, Proc. Amsterdam **33**. 832, 1930.

Rotationstemperaturen von Bandenspektren in Entladungsrohren. II.

Von **W. Lochte-Holtgreven** in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1930.)

Aus quantitativen Intensitätsmessungen der Rotationsstruktur ergibt sich, daß C_2- und CH-Banden bei Entladungen in verschiedenen Kohlenwasserstoffen jeweils mit absolut und relativ verschiedenen, sehr hohen Rotationstemperaturen auftreten. Neue Resultate im Acetylen und Äthylen werden mitgeteilt und diskutiert. Dabei ergibt sich, daß die Intensitätsformeln von Hönl und London wegen der bemerkbar werdenden Entkopplung des Elektronenbahnimpulses nicht mehr streng gültig sind. Die Rotationstemperaturen werden in Zusammenhang gebracht mit dem Zerfallsprozeß der Kohlenwasserstoffe. Unterschiede in der Rotation werden durch die Verschiedenheit des Drehimpulses beim Zerfallsprozeß erklärt, während stets genügend Energie für starke Rotation vorhanden ist.

Einleitung. Das Spektrum einer kondensierten Entladung in Acetylen zeigt hauptsächlich C_2- und CH-Banden. Wie in einer früheren Mitteilung* nachgewiesen wurde, beträgt die Rotationstemperatur dieser Banden mehrere 1000^0 abs. und ist für die C_2- und CH-Moleküle relativ stark verschieden. In der vorliegenden Arbeit wird diese Erscheinung experimentell und theoretisch weiter verfolgt.

§ 1. Experimentelles. Die benutzte Apparatur wurde bereits in I beschrieben. Als Spektrograph diente wieder das große Rowlandsche Konkavgitter des Instituts in der beschriebenen stigmatischen Aufstellung. Die Güte der stigmatischen Abbildung ist aus der in Fig. 1 gegebenen Reproduktion ohne weiteres ersichtlich. Da auch *P*- und *R*-Zweige derselben Bande gemessen und miteinander verglichen werden sollten, wurde — entsprechend der erforderlichen hohen Dispersion — in der zweiten Ordnung des Gitters gearbeitet. Da die Gitternormale bei der hiesigen Aufstellung etwa bei 4500 Å in der zweiten Ordnung liegt und in der Umgebung der Gitternormale der Astigmatismus stets minimal ist, so konnte auch die gesamte zweite Ordnung von $\lambda = 6000$ bis $\lambda = 3500$ gleichzeitig durch die Zylinderlinse stigmatisch gemacht werden. Nur einwandfreie und völlig getrennte Linien wurden zur Messung herangezogen. Für jede Linie wurde einzeln die Schwärzungs-Intensitätskurve gezeichnet; hierbei wurde nach Möglichkeit auf gute Parallelität der so

* W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **64**, 443, 1930, im folgenden als I zitiert.

erhaltenen Kurven geachtet. Als Photometer diente wieder das selbstregistrierende Photometer nach Moll; dabei wurde in jedem Falle der Spalt des Thermoelements so schmal gewählt, daß sein Einfluß auf die Kurvenform zu vernachlässigen war. Eine der Photometerkurven ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Belichtungszeiten bei gleichmäßig beleuchtetem Spalt betrugen in der zweiten Ordnung etwa 20 Stunden. In einem besonderen Falle wurde 130 Stunden belichtet. Einzelheiten über die benutzten Platten, ihre Entwicklung und die Lage der Banden wurden bereits in I mitgeteilt.

Um den Einfluß der Entladungsbedingungen auf die Rotationstemperaturen zu studieren, wurden zwei Entladungsrohre von verschiedener

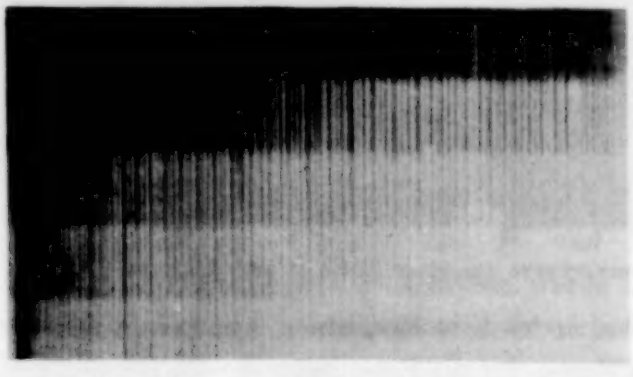


Fig. 1.
Ausschnitt einer Aufnahme erster Ordnung. Natürliche Größe.
Auf dieser Platte ist die C_2-Bande 3852 (Kopf ganz links in der Figur) noch von Linien der CN-Bandengruppe bis 3883 überlagert. Die dadurch bedingte Linienhäufung läßt die vom Stufenfilter herrührenden Schwärzungsunterschiede gut hervortreten.

Form benutzt. Das erste Rohr wurde schon früher beschrieben. Die Elektroden befinden sich im äußeren Schenkel je eines seitlich angeschmolzenen *u*-Rohres. Die Gesamtlänge der Entladungsbahn ist über 1 m. Das Entladungsrohr ist 20 mm weit, die seitlich angeschmolzenen Röhren, in denen ein starkes Potentialgefälle herrscht, nur etwa 10 mm. Das zweite Entladungsrohr war ein 4 cm weites Pyrexrohr, das axial die zylinderförmigen Al-Elektroden enthielt, durch deren eine das Licht „end on" austrat. Die Entladungsbahn ist weit und kurz (etwa 40 cm lang), der Potentialabfall in diesem Rohre war wesentlich kleiner als in dem ersten. Das Gas strömt in beiden Fällen in die Mitte der Entladungsbahn ein, die zweckmäßig durch ein hineingelegtes Rohr aus Quarzglas vor zu schneller Zerstörung geschützt wird.

Äthylen (siehe § 7) wurde nach bekanntem Verfahren aus Äther und Schwefelsäure unter Beifügung von Sand im Ölbad von 160° hergestellt,

in Wasser und KOH gereinigt, getrocknet, in flüssiger Luft kondensiert und zur Entfernung der Luftreste bei zeitweisem Arbeiten der Pumpen mehrmals destilliert. Die für Äthylen benutzte Entladungsröhre war dieselbe, die früher (I, § 6) für Methan gebraucht wurde. Die Entladung (16000 cm kapaz. 7500 Volt, 2 mm Funken) ist wesentlich stabiler als in Acetylen. Da sich auch viel weniger Kohlenstoff im Entladungsrohr niederschlägt,

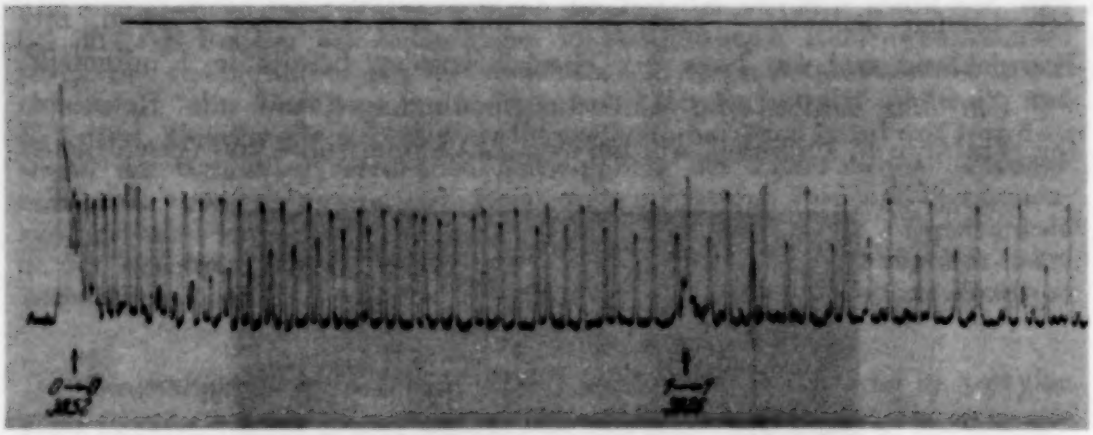


Fig. 2. Photometerkurve von einer Platte zweiter Ordnung. $^1/_3$ natürlicher Größe.

als beim Acetylen, so ist diese Entladung, abgesehen von der umständlichen Herstellung des Gases, für die Erzeugung der C_2-Banden am angenehmsten.

§ 2. Besonderes Verhalten der Entladung in Acetylen. Eine stark kondensierte Entladung in Acetylen zeigt gegenüber dem gewöhnlichen Typus einer Entladung durch verdünnte Gase ein stark abweichendes Verhalten, denn die Entladungserscheinungen werden weitgehend durch den Zerfall des Acetylenmoleküls beeinflußt. So ist es nicht möglich, in einem Entladungsrohr, welches C_2H_2 vom erforderlichen Druck enthält, eine Entladung in Gang zu halten. Beim Einschalten der Hochspannung leuchtet das Rohr kurz intensiv auf. Das Acetylen wird zersetzt; der entstehende Kohleniederschlag adsorbiert größtenteils den Wasserstoff und der Gasdruck im Rohre ist für den weiteren Stromdurchgang zu niedrig geworden.

Selbst die übliche Anordnung, bei der das Gas in ständigem langsamen Strom durch eine Kapillare in das Entladungsrohr eintritt, ist hier nicht zu gebrauchen. Die Röhre leuchtet dann jedesmal, wenn der Druck des Acetylengases hoch genug ist, blitzweise intensiv auf, um sofort danach wieder zu erlöschen. Um die Entladung dauernd zu unterhalten, ist es deshalb notwendig, einen starken Gasstrom direkt in das Entladungsrohr zu leiten. Symmetrisch um die Einlaßstelle, die in der Entladungs-

bahn liegt, entsteht dann ein intensives grünes Leuchten, das sich auf etwa 20 cm Länge ausdehnt. Hier werden die C_2- und CH-Banden mit großer Intensität emittiert. Der übrige Rohrteil leuchtet schwächer und emittiert hauptsächlich das tiefen Drucken entsprechende Wasserstoffbandenspektrum (Fulcherbanden). Offenbar kann der freigebliebene Wasserstoff die Entladung gerade in Gang halten.

Die ganze Röhre wird dabei, am stärksten an der Einlaßstelle, von einer dicken Kohleschicht erfüllt. Die Menge des einströmenden C_2H_2-Gases muß sorgfältig einreguliert werden; der sich ausbildende stationäre Zustand ist sehr empfindlich. Schaltet man während der Belichtung einen Augenblick den Strom aus, so kann man durch Wiedereinschalten die Entladung nicht sofort wieder einsetzen lassen: Die Zersetzung des Acetylens hört mit dem Abschalten des Stromes sehr schnell auf und der Druck im Entladungsrohr steigt dann, da ständig neues Gas zuströmt, in wenigen Sekunden so hoch, daß beim Wiedereinschalten der Hochspannung die Entladung nicht wieder einsetzt.

§ 3. Resultate bei Entladungen in Acetylen. Intensitätsmessungen bei großen und kleinen Rotationen. Vergleich von P- und R-Zweig in den C_2-Banden. Bei solchen Entladungen in Acetylen wurde in I aus quantitativen Intensitätsmessungen der Bandenrotationsstruktur gefunden:

1. daß eine Boltzmannverteilung der Rotationsstruktur vorliegt;

2. daß die C_2-Banden [gemessen ungefähr 20 Bandenlinien zwischen J (12) und J (60)] eine Rotationstemperatur von 4700° abs. zeigen;

3. daß die gleichzeitig emittierten CH-Banden (gemessen von J 10 bis J 15) eine Rotationstemperatur von etwa 2000° abs. zeigen.

Um die genannten Resultate zu vervollständigen, war es in erster Linie wünschenswert, die Intensitätsmessungen auf möglichst viele Bandenlinien, insbesondere auch auf niedrige und hohe Rotationsquantenzahlen auszubreiten, um festzustellen, ob die in I gefundene Maxwellverteilung der Moleküle über die verschiedenen Rotationszustände wirklich exakt erfüllt ist.

Dazu wurde die Kohlenstoffbande 3852 Å, dieselbe, die auch den früheren Messungen zugrunde lag ($^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang, daher ohne Feinstruktur), in zweiter Ordnung so vollständig wie möglich gemessen. Fig. 3 zeigt oben den P-Zweig. Die Ordinate ist $(J + 1)$ mal Intensität/$J\,(J + 2)$*

* Der Faktor, mit dem die gemessene Intensität multipliziert wird, ist die reziproke „theoretische Intensität" (Übergangswahrscheinlichkeit mal statistisches Gewicht). Diese ist den Intensitätsformeln von M. Hönl u. F. London, ZS. f. Phys. **33**, 803, 1925, entnommen.

in logarithmischer Skale, während die Abszisse $J(J+1)$ ist. Falls eine Boltzmann-Energieverteilung vorliegt, erhalten wir eine gerade Linie. Die Fig. 3 läßt deutlich erkennen, daß zwischen $J = 20$ und $J = 40$ die Werte auf einer Geraden liegen, während bei hohen Rotationen eine Abweichung vom Boltzmannschen Satz vorliegt in der Weise, daß hohe Rotationen verhältnismäßig zu viel vorkommen. In gleicher Weise zeigt Fig. 3 unten den R-Zweig derselben Bande. Die Ordinate ist hier J mal Intensität$/(J-1)(J+1)$, die Abszisse wieder $J(J+1)$. Die Kurve, die hier besonders nach kleinen Rotationen ausgedehnt ist, zeigt deutlich, daß auch bei kleinen Rotationen Abweichungen vom Boltzmannschen Satz bestehen. Der

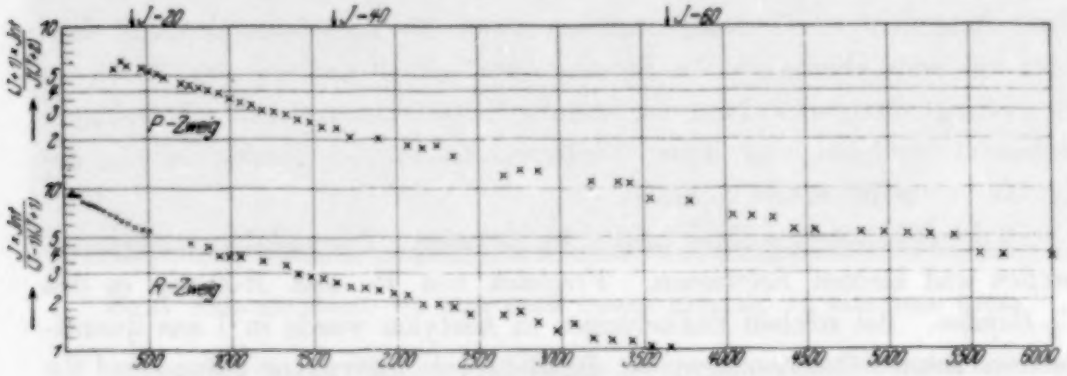


Fig. 3.

P-Zweig kann, da er kantenbildend ist, nicht so weit nach kleinen Rotationen verfolgt werden. Zu bemerken ist, daß $P\,20$ bis $P\,40$ und $R\,5$ bis $R\,20$ in der Bande einander benachbart liegen und, da die Bande hier noch nicht durch höhere Schwingungsbanden überlagert wird, am besten und mit gleicher Genauigkeit meßbar sind.

Man erhält also nur mit einer gewissen Annäherung und nur für mittlere Rotationen zwischen $J = 20$ und $J = 40$ eine Boltzmannverteilung. Dabei ergibt sich für den R- und den P-Zweig dann noch ein Unterschied in der Temperatur, da die Geraden, die man in den beiden Figuren durch die Punkte zwischen $J = 20$ und $J = 40$ legen kann, nicht genau parallel laufen.

Um festzustellen, ob dieser Temperaturunterschied zwischen P- und R-Zweig von der Unzulänglichkeit der Intensitätsformeln (z. B. bei auftretender Deformation des Moleküls) herrührt oder ob der Temperaturunterschied in der obigen Darstellung nur durch die Abweichung der Energieverteilung vom Boltzmannsatz vorgetäuscht wird, wurde für eine große Anzahl Linien das Intensitätsverhältnis zweier Linien vom selben Anfangs-

zustand* $R(J)/P(J)$ experimentell bestimmt und theoretisch errechnet. Wie aus Fig. 4 ersichtlich, zeigt der Quotient beider Werte keinen Gang mit J, so daß der Temperaturunterschied durch die der Fig. 3 zugrundeliegende Annahme einer Boltzmannenergieverteilung vorgetäuscht wird. Wie jedoch aus der Fig. 4 ersichtlich, schwanken die Werte des Quotienten nicht um den Wert 1, sondern etwa um den Wert 1,1**. Dies bedeutet also, daß der R-Zweig gegenüber dem P-Zweig eine größere Intensität hat, als ihm nach den Intensitätsformeln von Hönl und London zukommt. Die Erklärung hierfür dürfte in der bemerkbar werdenden Entkopplung des Elektronenbahnimpulses gelegen sein. Bekanntlich hat dieselbe wechselseitige Störung von Termen, die die „Λ-Verdopplung" verursacht, auch

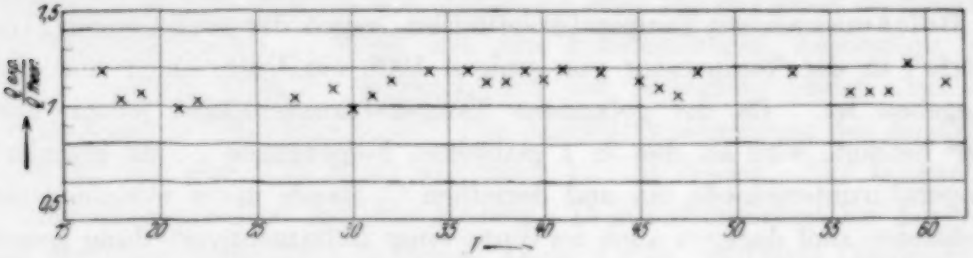


Fig. 4.

eine Störung der Übergangsintensitäten zur Folge. Die von der Λ-Verdopplung herrührende Verschiebung der Linien ist im vorliegenden Falle für $J = 30$ etwa $^1/_{10}$ des Abstandes benachbarter Linien. Nach einer Überschlagsrechnung sind in diesem Falle Abweichungen in den Intensitäten von 10% möglich. Wie sich insbesondere aus den Untersuchungen im Helium*** ergeben hat (hier treten in dieser Hinsicht extreme Änderungen von Termwerten und Intensitäten auf), wird dabei jedenfalls für größere Störung das Intensitätsverhältnis R-Zweig/P-Zweig größer, als den Formeln von Hönl und London entspricht. Leider lassen sich augenblicklich, da genauere Daten über die Elektronenterme im C_2-Molekül fehlen, keine genaueren Rechnungen durchführen.

§ 4. Temperaturberechnung, Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen. Aus den Resultaten des vorigen Paragraphen folgt also, daß im

---

* Hier, wie auch bei der Temperaturbestimmung, sind die Linien nach dem Anfangsniveau genannt. Gegenüber der ursprünglichen Numerierung ist die Quantenzahl für P- und R-Zweig also um -1 bzw. $+1$ verschoben.

** Durch experimentelle Fehler könnte sich dieser Wert etwas erniedrigen. Eine Abweichung von etwa 5% im angegebenen Sinne muß jedoch schon als reell betrachtet werden.

*** Y. Fujioka, ZS. f. Phys. **63**, 175, 1930; R. de L. Kronig u. Y. Fujioka, ebenda **63**, 168, 1930.

vorliegenden Falle eine exakte Temperaturbestimmung für die Rotation im Sinne einer Boltzmannenergieverteilung nicht möglich ist.

Wie jedoch in I gezeigt wurde, läßt sich für einen ziemlich großen Bereich bei mittleren Rotationen die Energieverteilung durch eine Boltzmannverteilung ersetzen. Wir können also nach wie vor „Temperaturen" vergleichen, wenn wir die Messungen über den Bereich von $J = 20$ bis $J = 40$ erstrecken, jeweils nur z. B. den P-Zweig benutzen und rechnen, als ob eine Boltzmannverteilung vorläge.

Unter diesen Einschränkungen bleiben die in I gewonnenen Resultate bestehen. Der relative Temperaturunterschied zwischen C_2- und CH-Banden ist nach der obigen Rechnungsweise vollkommen festgelegt, während nach der Boltzmannschen Temperaturdefinition, wegen der vorliegenden „Unschärfe" in der Temperatur von einigen 100°, ein Unterschied nur grob anzugeben ist. Da der gefundene Temperaturunterschied jedoch über 2000° beträgt, wird an den in I gezogenen Folgerungen nichts geändert. Temperaturunterschiede ein und derselben C_2-Bande unter verschiedenen Umständen sind dagegen auch im Sinne einer Boltzmannverteilung genau, da die Temperatur stets auf die gleiche Weise gemessen wird und die Verteilung der Energie über die Rotationszustände nur durch den Zerfallsprozeß der Kohlenwasserstoffe bestimmt wird und nicht von den Entladungsbedingungen abhängt.

Um dies letztere zu prüfen, wurden zwei völlig verschiedene Entladungsrohre benutzt (in § 1 näher beschrieben), die einen gänzlich verschiedenen Potentialabfall in der Entladungsbahn hatten. Außerdem wurde bei ein und demselben Entladungsrohr die Stromstärke um das Dreifache gesteigert. Trotzdem ergab sich in allen drei Fällen genau die gleiche Verteilung der Energie über die Rotationszustände. Diese wird also unabhängig von den Entladungsbedingungen durch den Zerfallsmechanismus des Acetylens hervorgerufen.

In Übereinstimmung hiermit wurde bereits in I gezeigt, daß kein Gleichgewicht zwischen Rotation und Translation für die C_2-Moleküle vorliegt, in dem Sinne, daß die Rotation durch die besonderen Verhältnisse beim Zerfallsprozeß des Acetylens gegenüber der Translation ungewöhnlich stark angeregt ist.

In ähnlicher Weise wie bei den C_2-Banden wird eine charakteristische Energieverteilung auch bei den CH-Banden vorliegen; jedoch sind die Messungen hier zu unvollständig und ungenau, um sie in Einzelheiten zu verfolgen.

§ 5. Zerfallsvorgänge im Acetylen. Aus den in § 2 ausführlich beschriebenen Entladungsvorgängen in Acetylen ist ersichtlich, daß die *gesamte* eintretende Gasmenge der Zersetzung unterliegt. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, ist die sich aus der Stromstärke ergebende Elektronenanzahl im Rohre ausreichend, um auf jedes eintretende C_2H_2-Molekül durch Stoß einzuwirken, so daß wir von spontanem thermischen Zerfall und Kettenreaktionen im folgenden absehen.

Um die Verhältnisse weiter quantitativ zu verfolgen, wurde die erste Anregungsstufe des Acetylens in Absorption untersucht. Hierzu diente ein 2 cm langes Quarzrohr mit Acetylen von etwa Atmosphärendruck. Als Lichtquelle wurde das kontinuierliche Wasserstoffspektrum benutzt. Es ergab sich nun, daß mit der Dispersion eines Hilgerschen E_1-Spektrographen (3,2 Å/mm bei 2700) nur eine kontinuierliche Absorption festgestellt werden konnte. Zugleich mit der Anregung findet also eine Dissoziation des Moleküls statt. Das Absorptionsspektrum des Acetylens erstreckt sich von 2730 Å bis weit nach kurzen Wellen. Die langwellige Grenze korrespondiert mit der kleinsten Dissoziationsarbeit im Acetylen, also der Abtrennung eines H-Atoms. Diese, die unveränderte Dissoziationsarbeit der C—H-Bindung, beträgt 92 kcal $\sim$ 4 Volt, was mit der gefundenen Grenze 2730 Å $\sim$ 4,5 Volt ziemlich gut übereinstimmt*. Mit wachsender Anregungsenergie werden auch andere Bindungen im Acetylen gelöst.

Nun können offenbar beim Zerfall *eines* Moleküls nicht gleichzeitig CH- und C_2-Banden emittiert werden. Wir müssen deshalb zwei verschiedene Zerfallsprozesse des Acetylens annehmen, beide durch Elektronenstoß eingeleitet; der eine führt zur Emission der CH-Banden, der andere zur Emission der C_2-Banden. Um bei derartigen Zerfallsprozessen eine bestimmte Rotation der Zerfallsprodukte zu erhalten, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Es muß genügend Drehimpuls und genügend Energie auf die Zerfallsprodukte übertragen werden**. Nun ist im vorliegenden Falle sicher stets genügend Energie für das Auftreten hoher Rotation vorhanden. Die stoßenden Elektronen haben in vielen Fällen 11 Volt oder noch mehr Energie, wie sich aus der Anregung des H_2-Spektrums ergibt. Da eine Temperatur von 5000° abs. noch nicht ein halbes Volt Energie erfordert, so dürfte die Energiefrage hier nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

---

* Bei Vernachlässigung der bereits vorhandenen Schwingungsenergie.

** Ausführliche Diskussionen hierüber bei H. Beutler u. F. Rabinowitsch, ZS. f. phys. Chem. (B) **8**, 421, 1930.

Diese Überlegung konnte auch direkt experimentell bewiesen werden. Außer den $^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$-Banden ist noch ein $^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Übergang im C_2-Molekül bekannt. Beide Bandensysteme werden gleichzeitig im Entladungsrohr emittiert und wurden beide auf den Platten erhalten. Die Dissoziationsarbeit des Singulettsystems beträgt etwa 5,5 Volt, diejenige des Triplettsystems etwa 7 Volt. Falls die verfügbare Energie für das Zustandekommen der Rotation von ausschlaggebender Rolle wäre, müßten die Singulett- und Triplettbanden entsprechend ihrer um mehr als 1 Volt verschiedenen Dissoziationsarbeit einen erheblichen Temperaturunterschied aufweisen. Die Auswertung der Aufnahmen ergab, daß die Temperatur der Triplettbanden ebenso wie diejenige der Singulettbanden etwa 4300^0 abs. beträgt. Dabei wurde wieder der P-Zweig der $^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Banden von $J = 39$ bis $J = 48$ gemessen. Die Triplettaufspaltung, die mit der Rotation abnimmt, war bei diesen Rotationsquantenzahlen gegenüber der Linienbreite zu vernachlässigen, so daß dieselbe Berechnungsweise wie für die Singulettbanden benutzt werden konnte.

Neben der Rotationsenergie muß jedoch auch der nötige Drehimpuls für die Rotation vorhanden sein. Dieser kann offenbar nicht vom stoßenden Elektron geliefert werden, da seine Masse hierfür nicht ausreicht. Wir müssen also das Auftreten von Drehimpuls dem Zerfallsprozeß selbst zuschreiben. Einige Aussagen darüber können wir aus der geometrischen Betrachtung des Acetylenmoleküls gewinnen. Das Acetylenmolekül ist nämlich, wie sich z. B. aus den Untersuchungen von Mecke* ergibt, stabförmig, H—C≡C—H. Je nachdem nun das stoßende Elektron das Acetylenmolekül in der Umgebung der Mitte (nahe oder zwischen den C-Atomen) oder mehr an den äußeren Enden (ein H-Atom) trifft**, wird ein zentraler oder exzentrischer Zerfall des Acetylenmoleküls stattfinden. Bei zentralem Zerfall wird die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen zerreißen. Es entstehen zwei CH-Moleküle, denen durch den Zerfallsprozeß offenbar nur wenig Drehimpuls zugeführt wird. Anders liegen die Verhältnisse bei exzentrischem Zerfall. Hier ist gegenüber dem Schwerpunkt des Moleküls ein gewisser Hebelarm vorhanden, so daß gleichzeitig mit dem Fortschleudern des einen Wasserstoffatoms dem Molekülrest ein Drehimpuls verliehen werden könnte. Auch das Vorhandensein von Schwingungen der H-Atome im C_2H_2-Molekül senkrecht zur Molekülachse, wie

---

* R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.

** Obwohl die Begriffe „zentraler" und „exzentrischer" Stoß klassischen Vorstellungen entsprechen, dürfte ihnen auch in der Quantenmechanik eine gewisse Realität zukommen.

sie von Mecke* gefunden wurden, wird bei exzentrischem Zerfall für den Drehimpuls des Molekülrestes von Bedeutung sein.

Man kann also die verschiedene Rotation von C_2- und CH-Molekülen durch den Unterschied im übertragenen Drehimpuls erklären. Offen bleibt dabei die Frage, ob bei exzentrischem Zerfall gleich beide H-Atome (eventuell in entgegengesetzter Richtung) fortgeschleudert werden oder ob ein stufenweiser Zerfall $C_2H_2 \rightarrow C_2H \rightarrow C_2$ stattfindet. Im Rahmen dieser Untersuchung ist eine Entscheidung dieser Frage jedoch leider nicht möglich.

§ 6. Entladung in Methan. In Artikel I wurde über das Auftreten der C_2-Banden in einer Entladung durch Methan berichtet. Es ergab sich, daß im Methan unter dem Einfluß der Entladung Acetylen gebildet wird, das bei Anregung genau wie in reinem Acetylen zerfällt. Der wesentliche Unterschied gegenüber der Entladung im Acetylen besteht jedoch darin, daß im Acetylen die gesamte jeweils anwesende Gasmenge zerfällt, während im Methan nur wenige Acetylenmoleküle im sonst unveränderten Methangas zerfallen. Es war daher die Erwartung ausgesprochen, daß eine verhältnismäßig starke Abbremsung der stark rotierenden C_2-Moleküle bei Zusammenstößen mit den Methanmolekülen jedenfalls dann stattfinden müßte, wenn eine längere Zeit zwischen Zerfall und Anregung liegt. Da die Temperatur der C_2-Banden sich hier als dieselbe erwies wie im Acetylen, wurde Zerfall und Anregung in einem Elementarakt angenommen. In der Tat ist die Energie der stoßenden Elektronen hierfür ausreichend. Bei zentralem Stoß würde z. B. die Lösung der dreifachen Bindung der C-Atome nur etwa 6,5 Volt erfordern, so daß noch genügend Energie für Anregung und Rotation der CH-Moleküle vorhanden ist.

§ 7. Resultate bei Entladungen in Äthylen. Nach dem so gewonnenen Bilde vom Zerfall des Acetylens war es besonders interessant, das Verhalten von C_2- und CH-Banden in Äthylen zu studieren.

Äthylen ist nämlich ebenfalls symmetrisch angeordnet, so daß wir auch hier von „zentralem" und „exzentrischem" Stoß sprechen können. Im Unterschied zum Acetylen befinden sich hier jedoch zwei Wasserstoffatome an jedem der beiden Kohlenstoffatome. Hier ist also die Möglichkeit gegeben, daß bei exzentrischem Zerfall in einem Elementarakt zwei H-Atome losgetrennt werden und sich dabei zum H_2-Molekül vereinigen. In diesem Falle könnte sowohl das neugebildete H_2-Molekül wie der Molekülrumpf einen Drehimpuls erhalten. Dabei wird die Rotation von H_2 und Molekülrumpf je nach Masse und Hebelarm verschieden sein. Bei zentralem Zerfall

* R. Mecke, l. c.

und Bildung von CH hingegen werden wir wieder nur wenig Drehimpuls für die Zerfallsprodukte erwarten.

In der Tat zeigt sich das erwartete Resultat. Wie in § 4 für Acetylen angegeben, wurde auch hier der *P*-Zweig der C_2-Banden zwischen $J = 20$ und $J = 40$ gemessen und unter der Annahme einer Boltzmannverteilung ausgewertet. Die Neigung der Geraden ergibt:

C_2-Banden . . . . . 3800°,

CH-Banden . . . . . 1600°.

Um jedoch die hier vorliegenden Zerfallsprozesse in Einzelheiten zu erkennen, müßte man auch die Temperatur des Wasserstoffs quantitativ verfolgen. Leider ließen störende Umstände — Anregung des Wasserstoffs unabhängig vom Zerfall und Anregung rekombinierter Moleküle — quantitative Messungen bisher nicht zu. Zusammenfassend läßt sich jedoch sagen, daß quantitative Messungen von Rotationstemperaturen, die beim Zerfall chemischer Moleküle emittiert werden, ein wichtiges Hilfsmittel bilden zur Klärung der für den Zerfall wesentlichen Elementarvorgänge.

Mein Dank gebührt in erster Linie Herrn cand. phys. van der Vleugel für seine Hilfe bei den experimentellen Arbeiten sowie Herrn Dr. E. Rabinowitsch in Göttingen für wertvolle Ratschläge bei der Deutung der Ergebnisse. Ferner möchte ich Herrn Prof. Coster herzlich danken für das große Interesse, welches er meinen Arbeiten stets entgegenbrachte. Schließlich danke ich auch den Herren R. de L. Kronig und J. A. Prins für viele anregende Diskussionen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit. Dezember 1930.

Über die selektive Anregung der OH-Bande bei Luftnachleuchten.

Von **Marja Kaczyńska** in Warschau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1930.)

Wenn man der Luftmasse, in der das Nachleuchten hervorgerufen wird, Wasserdampf beimischt, so erhält man im Spektrum des Luftnachleuchtens neben dem bekannten kontinuierlichen Spektrum die OH-Bande 3064 Å. — Die bei elektrischer Entladung erregte Bande enthält zwölf verschiedene Zweige: P_1^k, Q_1^k, R_1^k; P_2^k, Q_2^k, R_2^k, die Bande dagegen, die im Gebiet des Nachleuchtens erhalten wird, enthält nur die Zweige: P_2, Q_2, R_2, wobei die relative Intensität der einzelnen Linien in beiden Fällen merkliche Differenzen aufweist.

M. Majewska untersuchte das Spektrum des Luftnachleuchtens und fand neben dem bekannten kontinuierlichen Spektrum im sichtbaren Gebiet eine ultraviolette Bande. Wie die Untersuchung zeigte, stammt diese Bande weder von den diffusen Lichtreflexen der positiven Säule, noch von der durch die positive Säule erzeugten Fluoreszenz, woraus zu schließen ist, daß sie durch Stöße erregt wird.

Das Auftreten dieser Bande wurde in der vorliegenden Arbeit unter folgenden Bedingungen untersucht. Das beobachtete Nachleuchten wurde in einer Röhre erhalten, die aus Entladungs- und Beobachtungsröhre bestand. Die Entladungsröhre (*A*) war mit zwei durch einen Wasserstrom gekühlten Messingelektroden versehen. Die Kühlung ermöglicht die Anwendung starker Entladungen, die eine verstärkte Intensität des Luftnachleuchtens zur Folge haben. Die in der Entladungsröhre (*A*) angeregten Moleküle diffundieren durch die Röhre (*C*) in das Beobachtungsrohr (*B*), wo man eine gelblich-grüne Lumineszenz beobachten kann. Es wurde bei einem konstanten Durchströmen der Luft durch die Röhre gearbeitet, was eine größere Intensität und Ausdehnung der Lumineszenz zur Folge hatte. Die Luft wurde durch eine Waschflasche mit KOH und Trockenflaschen mit H_2SO_4 und P_2O_5 zur Apparatur geleitet. Unter diesen Bedingungen wurde das Nachleuchten, sowohl wie das Leuchten der positiven Säule photographiert. Die untersuchte Bande weist im Spektrum des Nachleuchtens eine sehr schwache, im Spektrum der positiven Säule dagegen eine merkliche Intensität auf. Die spektrale Lage und das Aussehen der Bande ließ die Vermutung entstehen, daß sie zum OH-Spektrum gehöre. Dies wurde auch durch folgende Beobachtung bestätigt: Es wurde

der nachleuchtenden Luftmasse eine kleine Wasserdampfmenge hinzugefügt, indem man die Luft durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche hindurchließ. In diesem Falle wurde die betreffende Bande nicht nur in der positiven Säule, sondern auch im Nachleuchten deutlich erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, daß die genannte Bande im Gebiet des Luftnachleuchtens, d. h. außerhalb der eigentlichen Entladung erregt werden kann. Der Wasserdampf mußte in diesem Falle direkt in die mit leuchtender Gasmasse gefüllte Beobachtungsröhre gebracht werden. Zu diesem Zweck wurde an das Rohr (*B*) ein kleines, mit Wasser

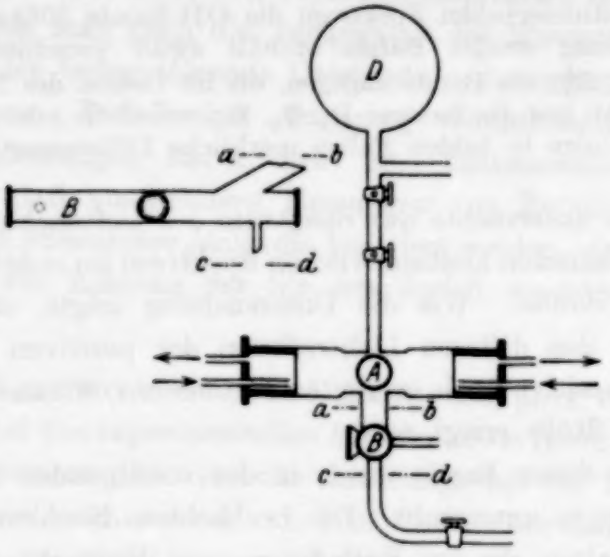


Fig. 1.

gefülltes Gefäß angelötet. Die Apparatur wurde mit Luft gefüllt und kleine Wasserdampfmengen zur selben Zeit in das Beobachtungsrohr gebracht. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Nachleuchten wurde beobachtet. Bei größeren Mengen von Wasserdampf wurde das Nachleuchten immer schwächer, bis es endlich verschwand. Bei Wiederherstellung der Anfangsbedingungen (Verminderung der Wasserdampfmenge) wurde das Nachleuchten wieder sichtbar.

Aus den Messungen der Wellenlängen der betreffenden Bande wurde geschlossen, daß sie zum Spektrum der OH-Molekel gehöre*. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit besteht in der folgenden Feststellung: Im Gebiet des Nachleuchtens sind die Wasserdampfmoleküle dissoziiert:

* Das Auftreten der Bande 3064 Å im Luftnachleuchten wurde schon früher von Lavin, Stewart und Kaplan bemerkt; die Art ihrer Erregung wurde jedoch von ihnen nicht weiter erörtert. (G. J. Lavin, F. B. Stewart, Nature **123**, 607, 1929; J. Kaplan, Phys. Rev. **35**, 600, 1930.)

$H_2O \rightleftarrows O + OH$, wobei die dissoziierte OH-Molekel angeregt ist und infolgedessen die Bande 3064 emittiert. Heurlinger unterscheidet in dieser Bande zwei Gruppen, die je drei doppelte Zweige enthalten: P_1^k, Q_1^k, R_1^k; P_2^k, Q_2^k, R_2^k, wo $k = 1, 2$. In der elektrischen Entladung ist die Intensität dieser beiden Gruppen von gleicher Größenordnung, in der nachleuchtenden Luftmasse dagegen wird nur die Gruppe P_2, Q_2, R_2

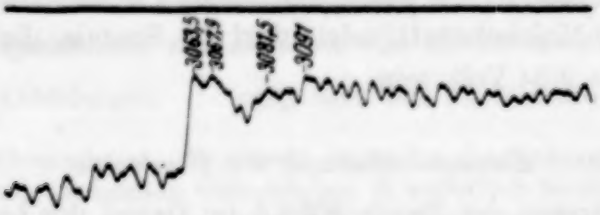


Fig. 2a.

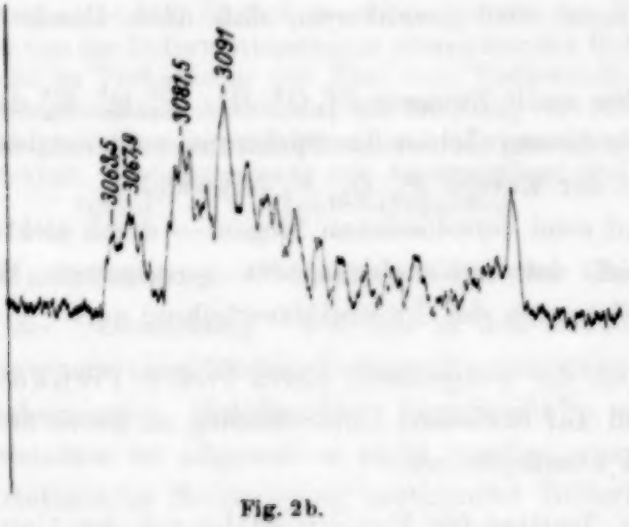


Fig. 2b.

merklich angeregt, was auf die selektive Natur der Nachleuchterregung hinweist. Die nähere Untersuchung zeigt noch weitergehende Differenzen, und zwar: in beiden Fällen — bei elektrischer Entladung und bei Anregung im Gebiet des Nachleuchtens — weisen die relativen Intensitäten der Linien derselben Gruppe merkliche Unterschiede auf. Ein anschauliches Bild der Intensitätsdifferenzen geben uns die Mikrophotogramme (Fig. 2), die für die OH-Bande: erstens (a) in der elektrischen Entladung und zweitens (b) im Gebiet des Luftnachleuchtens erhalten wurden.

Die Selektivität der Anregung, sowie die Intensitätsschwankungen, deuten darauf hin, daß die Anregung der OH-Bande eigentümlicher Art

ist. Die Art und Weise dieser Anregung ist für die elementaren Umwandlungen, die im Gebiet des Luftnachleuchtens vorgehen, charakteristisch*.

Das Auftreten dieser Bande läßt die Größe der verfügbaren Energie abschätzen. Die Dissoziationsenergie der H_2O-Molekel beträgt, wie dies aus Überlegungen von Wood und Gaviola** folgt, 5,2 Volt: zur Anregung der Bande 3064 Å wird die Energie von 4,04 Volt benötigt. Da die Anregung dieser Bande am wahrscheinlichsten gleichzeitig mit der Dissoziation der H_2O-Molekel stattfindet, darf die Energie, die zugeführt wird, nicht kleiner als 9,24 Volt sein.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das Auftreten der Bande 3064 Å im Gebiet des Luftnachleuchtens wird bestätigt.

2. Die Intensität dieser Bande wächst mit der Wasserdampfmenge, die in der nachleuchtenden Luftmasse enthalten ist. Aus den Messungen der Wellenlängen wird geschlossen, daß diese Bande zur OH-Molekel gehört.

3. Von den zwölf Zweigen $P_1^k, Q_1^k, R_1^k, P_2^k, Q_2^k, R_2^k$ der Bande, die die OH-Molekel in diesem Gebiet des Spektrums emittiert, wird ausschließlich das Auftreten der Zweige P_2, Q_2, R_2 festgestellt.

4. Die auf zwei verschiedenen Wegen — durch elektrische Entladung und im Gebiet des Luftnachleuchtens — angeregte OH-Bande, weist merkliche Differenzen der Intensitätsverteilung auf.

Ich benutze die Gelegenheit, Herrn Prof. S. Pieńkowski für die mir durch Rat und Tat erwiesene Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

---

* Die oben erwähnte Selektivität stellt keine vereinzelte Erscheinung dar; im Stickstoffnachleuchten wurde ebenfalls die selektive Erregung der Stickstoffbanden festgestellt. G. Cario u. J. Kaplan, ZS. f. Phys. **58**, 769, 1929.

** R. W. Wood u. E. Gaviola, Phil. Mag. **6**, 1191, 1928.

Über den Zusammenhang zwischen Deformationsvorgang und Rekristallisationstextur bei Aluminium.

(Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen III.)

Von **W. G. Burgers** in Eindhoven (Holland).

Experimentell mitbearbeitet von **P. C. Louwerse.**

Mit 29 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1930.)

I. Zweck der Untersuchung. Zugrunde liegender Gedankengang: Die Lagen der für Keimbildung geeigneten Gitterstellen in äußerlich homogen deformierten Aluminiumeinkristallen werden von den Vorgängen, welche sich entlang den Grenzen der Gleitlamellen abspielen, festgelegt. — II. Experimentelle Untersuchung der Gitterstreuung und Rekristallisationstextur von äußerlich homogen gestauchten Aluminiumeinkristallen. A. Analyse der Laueaufnahmen von gestauchten Einkristallscheibchen. B. Bestimmung und Analyse ihrer Rekristallisationstexturen. — III. Einfluß der Homogenität der Verformung auf das Auftreten einer von der Deformationstextur abweichenden Rekristallisationstextur. Unterschied in Verformung von Ein- und Vielkristallen. — IV. Anwendung der Ergebnisse dieser Arbeit auf die Deutung der Rekristallisationstexturen von gewalzten Aluminiumeinkristallen. Lagenmannigfaltigkeit der Rekristallisationstextur. Zusammenhang mit Ausgangslage und Deformationstextur. — V. Zusammenfassung.

I. Zweck der Untersuchung. Zugrunde liegender Gedankengang.

§ 1. Zweck der Untersuchung. Wie aus in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen über die Rekristallisation von deformierten Metallproben hervorgeht*, sind die neuentstandenen Kristallite im allgemeinen nicht regellos orientiert, sondern sie weisen eine statistische Bevorzugung bestimmter Gitterlagen auf. Es ist für das Verständnis der Rekristallisationserscheinungen wichtig, die Faktoren, welche das Auftreten dieser Vorzugslagen (*Rekristallisationslagen* oder *Rekristallisationstexturen* nach Glocker genannt) bestimmen, und den Zusammenhang zwischen diesen Lagen und denen der ursprünglichen Kristallite im deformierten Metall *vor* der Rekristallisation kennenzulernen. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern. Sie ist darauf beschränkt, die Erscheinungen der *Bearbeitungs*-Rekristallisation** eines einzigen Metalls (*Aluminium*) zu er-

* Literaturangaben siehe z. B. G. Sachs, Plastische Verformung. Handb. d. Exp.-Phys., Bd. 5, S. 80.

** Bei fortgesetztem Glühen von gewalzten Aluminiumeinkristallen gehen die zuerst entstandenen Kristallite zufolge Oberflächenrekristallisation unter

forschen und stellt einen Versuch dar, das Auftreten von anscheinend vollkommen verschiedenartigen Rekristallisationstexturen bei diesem Metall von einem einheitlichen Gesichtspunkt zu deuten. Während nämlich bei der Rekristallisation von deformierten Probestücken aus *polykristallinischem* Aluminium (z. B. gewalztem Blech oder gezogenem Draht) die Lagen der neuen Kristallite mit denen in der ursprünglichen Deformationstextur im großen und ganzen* zusammenfallen, treten bei Rekristallisation von gewalzten Aluminium*einkristallen* statistisch reproduzierbare Vorzugsorientierungen der neuen Kristallite auf, welche von der relativen Lage von Walzrichtung und Mutterkristall festgelegt werden und im allgemeinen von der ursprünglichen Walztextur vollkommen verschieden sind**. Überdies unterscheiden sich diese Vorzugsorientierungen noch in der Hinsicht, daß sie in bestimmten Fällen, abhängig von der relativen Lage von Walzrichtung und Mutterkristall, stark ausgeprägt sind, in anderen dagegen viel weniger***.

§ 2. Zusammenfallen von Walz- und Rekristallisationstextur von polykristallinischem Aluminium nach der Theorie von U. Dehlinger. Ein Versuch, das Auftreten einer bestimmten Rekristallisationstextur mit der ursprünglichen Deformationstextur und dem vorangehenden Deformationsprozeß in Zusammenhang zu bringen, wurde in einer ausführlichen Arbeit: „Zur Theorie der Rekristallisation reiner Metalle" von U. Dehlinger**** vorgenommen. In dieser Arbeit wird das Auftreten einer mit der Walztextur zusammenfallenden Rekristallisationstextur bei polykristallinischem Aluminium in Zusammenhang gebracht mit der Tatsache, daß eine mono-

---

Umständen wiederum in einen neuen *Einkristall* über (A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. **51**, 520, 1928) oder es bilden sich jedenfalls eine Anzahl größerer Kristalle. *Auch diese letzteren Kristalle weisen einen bestimmten Zusammenhang in ihren Lagen auf* (W. G. Burgers u. J. C. M. Basart, ZS. f. Phys. **54**, 74, 1929). Über die Faktoren, welche hierbei eine Rolle spielen, sagt die vorliegende Arbeit nichts aus. Ihre Untersuchung ist im Gange und wird nach Abschluß veröffentlicht werden.

* Geringfügige Unterschiede zwischen beiden Texturen liegen zwar vor, welche besonders bei sehr reinem Aluminium nach v. Göler und Sachs (ZS. f. Metallkde. **19**, 90, 1927) und nach Schmid und Wassermann (ZS. f. techn. Phys. **9**, 106, 1928) als eine Verbesserung der Kristalliteinstellung in der Rekristallisationstextur zutage treten. Vgl. hierzu § 22.

** Die diesbezüglichen Literaturstellen sind zusammengestellt in einer vorläufigen Mitteilung: W. G. Burgers, Über das Auftreten einer orientierten Rekristallisation bei Aluminium. ZS. f. Phys. **59**, 651, 1930.

*** Bezüglich des Auftretens einer Vorzugsorientierung in den Lagen der durch Bearbeitungsrekristallisation nach *schwacher* Deformation gebildeten Kristalle; vgl. § 22 u. 23.

**** U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) **2**, 749—793, 1929.

chromatische Laueaufnahme des Bleches *keine* Verbreiterung der Interferenzlinien aufweist.

Nach Dehlinger wird ein deformiertes Metallgefüge mechanisch stabil gemacht durch örtliche inhomogene Deformationen entlang den Grenzen der Gleitlamellen. Solche Inhomogenitätsstellen („Verhakungen" genannt) führen nur in verhältnismäßig kleinen Gitterbereichen zu größeren Deformationen und vermögen nicht die Debye-Scherrerschen Linien zu verbreitern*. Tritt eine Verbreiterung dieser Linien jedoch auf, dann bedeutet das, daß es außerdem im deformierten Metall Gitterstörungen gibt, welche sich über größere Bereiche der Gleitlamellen annähernd gleichmäßig erstrecken. Diese Störungen, welche als elastische Verbiegungen und Verzerrungen betrachtet werden müssen, weisen auf die Anwesenheit eines *orientierten Spannungszustandes* im deformierten Metall hin. Dieser schafft Stellen im Gitter *bestimmter Orientierung*, welche eine besondere elastische Deformation erfahren haben und nach Auflösen (zufolge von Temperatursteigerung) der Verhakungen zur Keimbildung bei der Rekristallisation Anlaß geben**. Die neuen Kristallite werden also ganz bestimmte Lagen einnehmen, welche in der Deformationstextur unter Umständen nur schwach vertreten sind, so daß Deformations- und Rekristallisationstextur verschieden sein werden. Dieser Fall liegt vor bei gewalztem Kupfer- und Silberblech***.

---

* Wohl ihre Intensität herabzusetzen: siehe J. Hengstenberg u. H. Mark, ZS. f. Phys. **61**, 435, 1930.

** Während nach Dehlinger (l. c. S. 788) die am wenigsten gestörten, von gestörten Bereichen umgebenen Gitterstellen als Keime auftreten, sind es nach J. A. M. v. Liempt [Amer. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. Nr. 15, 1927, weiter auch ZS. f. anorg. Chem. (1931), im Druck; vgl. A. E. van Arkel, ZS. f. Metallkde. **22**, 217, 1930; H. C. H. Carpenter and C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 352, 1922] die Stellen *maximaler* Energieanhäufung, welche durch spontanen Übergang in den störungsfreien Zustand zu Keimbildung bei der Rekristallisation Anlaß geben. Bei einem Vergleich dieser beiden Aussagen muß im Auge behalten werden, daß Dehlingers Keimstellen sich beziehen auf den Zustand im deformierten Metall nach so langem Glühen, daß die oben genannten „Verhakungen" an den Grenzen der Gleitlamellen aufgelöst sind. Es ist für die Frage der Keimstellen wichtig, auf die Versuche von van Arkel und Ploos van Amstel hinzuweisen (ZS. f. Phys. **62**, 43, 1930), wobei sich ergeben hat, daß schon eine *schwache* Deformation genügt, um einem Kristall die Fähigkeit, auf Kosten stärker deformierter Kristalle seiner Umgebung weiterzuwachsen, zu nehmen.

*** Für die Lage der Gitterstellen in den Walzblechen dieser Metalle, welche zufolge der Verbiegungen eine besondere elastische Deformation erfahren haben und zur Keimbildung bei der Rekristallisation bevorzugt sind, konnte Dehlinger (l. c. S. 788 ff.) aus den bei der Verformung des Bleches auftretenden Kraftwirkungen Vorstellungen entwickeln, welche die experimentell wahrgenommenen,

Andererseits kann nun aus der Tatsache, daß gewalztes Aluminiumblech *keine* verbreiterten Interferenzlinien gibt, gefolgert werden, daß derartig über ihren ganzen Bereich verzerrte Gitterteile in diesem Bleche nicht vorhanden sind. Dies würde bedeuten, daß keine Gitterbereiche eine besondere elastische Deformation erfahren haben. Bei der Rekristallisation sind also alle Gitterlagen zur Keimbildung ungefähr gleich geeignet und eine von der Deformationstextur abweichende Rekristallisationstextur tritt in diesem Falle nicht auf.

Warum bei Metallen, wie Aluminium, Kupfer und Silber, welche bekanntlich „makroskopisch" einen ähnlichen Verformungsmechanismus [Gleitung entlang (111)-Ebenen in [110]-Richtungen] aufweisen, Unterschiede im Feinmechanismus auftreten [diese äußern sich nicht nur in der Linienverbreiterung, sondern auch in den Verfestigungskurven der Kristalle (vgl. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289, 1926); nach v. Göler und Sachs (ZS. f. Phys. **56**, 477, 1929) sind auch die Walz*texturen* dieser Metalle nicht vollkommen identisch], muß dahingestellt bleiben.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse über die Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen dürfen deswegen nicht ohne weiteres auf Kristalle anderer Metalle übertragen werden.

§ 3 u. 4. Abweichendes Verhalten von Einkristallen bei der Rekristallisation.

§ 3. Die Resultate von Dehlingers Arbeit bezüglich des Zusammenhanges zwischen Deformations- und Rekristallisationstextur beschränken sich auf die Rekristallisation von *inhomogen deformiertem polykristallinischem Material* und können nicht ohne weiteres zur Erklärung des in § 1 erwähnten verschiedenen Verhaltens von deformierten Aluminium*einkristallen* herangezogen werden. Denn trotz des Nichtzusammenfallens von Walz- und Rekristallisationstextur beim Einkristall tritt auch in diesem Falle bei Aluminium eine Verbreiterung der Interferenzlinien *nicht* auf* und muß also angenommen werden, daß *nur in relativ kleinen Gitterbereichen wesentliche Gitterstörungen entstanden sind***. Im Zusammenhang mit dem in § 2 Gesagten müssen diese jedoch im Einkristall, im Gegensatz zum Vielkristall, mit derartigen Verbiegungen von Gitterteilen gepaart gehen, daß ein orientierter Spannungszustand entstehen kann. Die Möglichkeit dazu liegt nach dem experimentellen Befund verschiedener Forscher*** tatsächlich vor. Denn sogar im „idealen" Falle

---

von der Walztextur abweichenden Rekristallisationstexturen dieser Metalle verständlich machen.

* W. G. Burgers, ZS. f. Phys., l. c. S. 652.

** Vgl. J. Hengstenberg u. H. Mark, l. c.

*** R. Grosß, ZS. f. Metallkde. **16**, 18, 344, 1924; E. Schiebold, ebenda **16**, 417, 462, 1924; H. J. Gough, D. Hanson u. S. J. Wright, Phil. Trans. (A) **226**,

von äußerlich homogen deformierten Einkristallen tritt an den Grenzen der Gleitlamellen bei deren Übereinandergleiten zufolge von örtlichen Inhomogenitäten im Gleitvorgang lokal Krümmung oder Zertrümmerung der Lamellen auf (eine „Feinfältelung" nach Gross, l. c. S. 23), wobei Drehungen von Gitterteilen um in den Gleitebenen senkrecht zu den Gleitrichtungen gelegene Achsen eine Rolle spielen und welche zu der schon von Czochralski* und Joffé** beobachteten Streifung der Interferenzflecken in Laueaufnahmen Anlaß gibt.

Weil andererseits aus den Untersuchungen von Obreimow und Schubnikoff*** bekannt ist, daß die unmittelbar an den Grenzen der Gleitlamellen gelegenen Zonen besondere Spannungsverhältnisse aufweisen, und aus denen von Classen-Nekludowa****, daß gerade diese Zonen zur Keimbildung bei der Rekristallisation besonders geeignet sind, liegt die Vermutung nahe, daß, im Falle die Deformation mit einer ausgesprochenen Betätigung von Scharen paralleler Gleitebenen gepaart geht, ein lokal orientierter Spannungszustand entstehen kann, welcher, ohne zu einer Linienverbreiterung Anlaß zu geben, doch eine orientierte Rekristallisation hervorrufen kann.

Die Möglichkeit für das Auftreten einer derartigen Deformation liegt insbesondere bei *Einkristallen* vor. Denn eine notwendige Bedingung für die Betätigung von parallelen Gleitflächen ist diese, daß die Deformation über relativ große Gebiete der Probestücke *gleichförmig* verlaufen kann.

Bei polykristallinischem Material werden jedoch die wirksamen Gleitkombinationen von Ort zu Ort anders sein (siehe ferner § 22).

Die Vermutung liegt also nahe, daß es dieser Unterschied in der Homogenität der Deformation ist, welcher in erster Linie für das verschiedene Verhalten von Ein- und Vielkristall bei der Rekristallisation verantwortlich gemacht werden muß.

---

1. 1927; S. L. Hoyt, Proc. Inst. Met. Div. 1927, S. 116; M. Polanyi, Trans. Farad. Soc. **24**, 72, 1928; H. J. Gough, ebenda **24**, 137, 1928; W. Berg, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **9** [2], 117, 1930.

* J. Czochralski, ZS. f. Metallkde. **15**, 60, 126, 1923.

** A. F. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Levitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

*** J. W. Obreimow u. L. W. Schubnikoff (ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927) konnten das Auftreten von Spannungen in der Nähe der Gleitebenen bei plastisch deformierten Steinsalzkristallen aus deren Verhalten in polarisiertem Licht ableiten.

**** M. Classen-Nekludowa (ZS. f. Phys. **55**, 555, 1929) hat die Bildung neuer Kristallite in einer Zone entlang der Schiebungsfläche bei der Glühung eines Messingkristalls, welcher eine Schiebungsdeformation erfahren hatte, beobachtet.

§ 4. Zur Lösung der in dieser Arbeit betrachteten Fragen schien es deswegen geeignet, die *Rekristallisationserscheinungen bei möglichst homogen deformierten Einkristallen* zu untersuchen. Nur auf diese Weise ist es möglich, die Lagen der Kristalle, welche bei einem bezüglich der dabei wirksamen Gleitebenen und Gleitrichtungen *bekannten* Deformationsvorgang durch nachfolgende Rekristallisation entstehen, festzulegen, und den Zusammenhang zwischen diesen Lagen und den Verzerrungen im deformierten Kristall vor der Rekristallisation zu ergründen. Als für diesen Zweck geeignetster Deformationsprozeß kommt die *Stauchung* von planparallelen Einkristallscheibchen zwischen flachen Blöcken in Betracht. Wird diese Stauchung unter besonderen, von G. I. Taylor und W. S. Farren* angegebenen Vorsorgen ausgeführt, dann verläuft einerseits die Deformation (siehe § 8) im ganzen Scheibchen jedenfalls „makroskopisch" gleichförmig und besteht bloß aus einer Schiebung (eventuell mehreren Schiebungen) entlang Scharen paralleler Gleitebenen in bestimmten Gleitrichtungen, während andererseits doch eine so starke Verfestigung erlangt werden kann, daß bei der Rekristallisation eine genügende Anzahl von Kristalliten entsteht, um deren Orientierung mit Hilfe von Röntgenaufnahmen statistisch festzulegen.

Weil bei den untersuchten Kristallen die Stauchung zu diesem Zwecke immer so weit fortgesetzt werden müßte, daß im Verlauf der Deformation mehrfache Gleitung stattgefunden hatte**, erweisen sich, wie später ersichtlich sein wird, die experimentellen Ergebnisse augenscheinlich als verwickelt. Demzufolge ist es nicht gut möglich, die Gesetzmäßigkeiten, welche ihnen zugrunde liegen, ohne jegliche Betrachtungen über deren vermutlichen Charakter unmittelbar aus dem experimentellen Befund abzuleiten. Es wird hier darum umgekehrt vorgegangen und gezeigt, wie bestimmte Spekulationen bezüglich der sich entlang den Gleitflächen abspielenden Vorgänge von vornherein zu bestimmten Erwartungen über die bei der Rekristallisation auftretenden Verhältnisse führen, welche, wie sich zeigen wird, die experimentellen Ergebnisse befriedigend erklären.

§ 5 bis 7. Die „lokalen Krümmungen" der Gleitlamellen und die Lagen der zur Keimbildung bei der Rekristallisation geeigneten Gitterstellen.

§ 5. Bezüglich der Vorgänge, welche sich bei der Deformation entlang den Gleitflächen abspielen, wurde, wie schon in § 3 gesagt, von

* G. I. Taylor u. W. S. Farren, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 529, 1926; (A) **116**, 16, 1927.

** Dazu kommt noch die in § 9 zu erwähnende Möglichkeit, daß außer den „theoretischen" Gleitsystemen auch nach der Bedingung maximaler Schubspannung „verbotene" Gleitsysteme an der Deformation Anteil nehmen.

verschiedenen Forschern darauf hingewiesen, daß sie begleitet sind von kristallographisch bestimmten Drehungen von Gitterfragmenten um eine Achse, welche in der wirksamen Gleitebene senkrecht zur wirksamen Gleitrichtung lag*. Für den Fall homogen deformierter Aluminiumeinkristalle wurde dies insbesondere von G. I. Taylor** und nach ihm K. Yamaguchi*** aus der Streuung in Reflexionswinkel von monochromatischer Röntgenstrahlung an der wirksamen Gleitebene und aus einer Analyse der Streifung in Laueaufnahmen abgeleitet, jedenfalls für den Fall *einfacher* Gleitung. Insbesondere wurde festgestellt, daß die Gitterfragmente hauptsächlich in einem *bestimmten* Sinne von der Orientierung der eigentlichen Gleitlamellen abweichen, nämlich in demjenigen, in welchem zwischen diesen Lamellen befindliche Rollen sich zufolge deren Übereinandergleitens um die genannten Achsen drehen würden****.

Der Zustand, welcher demzufolge im deformierten Kristall vorliegt, kann als eine *Streuung* der theoretischen Gitterlage betrachtet werden: denn, wie aus Yamaguchis Untersuchung (l. c. S. 167) hervorgeht, nimmt die Häufigkeit der gedrehten Gitterteile mit zunehmendem Drehungsbetrag fortwährend ab: Gitterteile, welche um mehr als 15 bis 20° gedreht sind, liegen nur mit relativ geringer „Intensität" vor; andererseits konnte jedoch aus Aufnahmen mit langer Expositionszeit in einem bestimmten Fall die Anwesenheit von um mehr als 50° von der theoretischen Lage abweichenden Gitterteilen gefolgert werden. Weiter wurde gefunden, daß der maximal wahrgenommene Drehungsbetrag mit zunehmender Abgleitung† entlang einer bestimmten Gleitebene zunahm.

Eine derartige Drehung von Gitterteilen wird, wie die beiden letztgenannten Autoren auseinandergesetzt haben, auftreten, wenn beim Gleitvorgang *das eigentliche Gleiten nur über beschränkte Gebiete der Gleitebenen stattfindet*††. Eine Vorstellung kann man sich hiervon machen, indem man

* Siehe insbesondere die schöne Untersuchung von W. Berg (Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **9** [2], 117, 1930): Über Gitterstörungen an Gleitflächen, nach einer röntgenographischen Untersuchung am Steinsalz.

** G. I. Taylor, Trans. Farad. Soc. **24**, 121, 1928; vgl. auch A. Müller, ebenda S. 173.

*** K. Yamaguchi, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **11**, 151, 223, 1929.

**** Der Drehungsbetrag ist jedoch nach den genannten Forschern viel kleiner, als nötig sein würde, falls die Gitterfragmente wirklich als Rollen zwischen den Gleitlamellen fungierten.

† Die „Abgleitung" ist die gegenseitige Verschiebung zweier Gleitflächen vom Abstand 1 (vgl. v. Göler u. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103, 1927).

†† Vgl. die von A. Smekal (Naturwissensch. **16**, 262, 1928; Atti Congresso *Volta*-Centenario 1927, I, S. 181) entwickelte Theorie der Plastizität kristalliner

(nach Taylor*) diese Gebiete als feine, der Gleitebene parallele Spalten auffaßt und das Material als elastisch betrachtet. Die hierbei auftretenden Spannungs- und Zerrungsverhältnisse sind von A. T. Starr** ausführlich

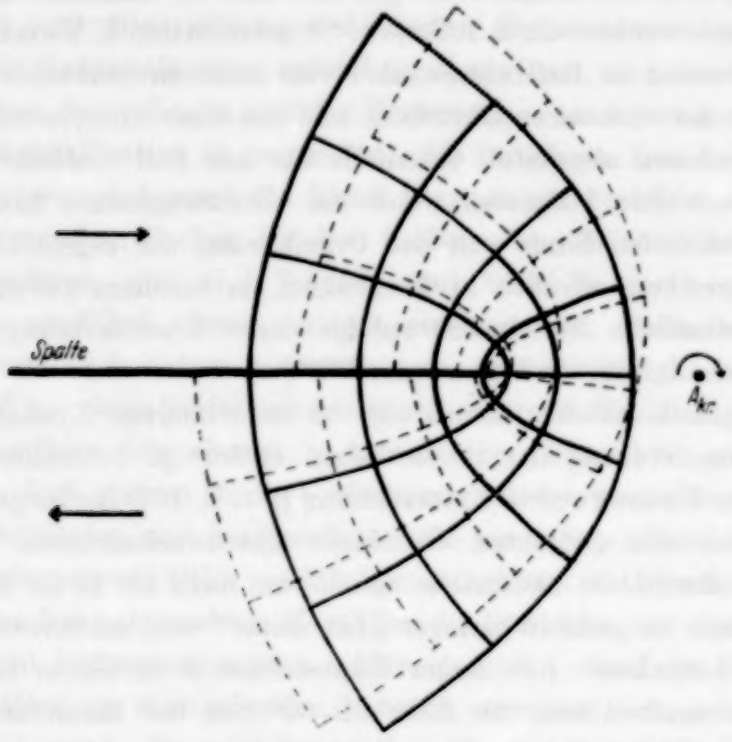


Fig. 1.

Zerrungsverhältnisse bei Schiebung entlang einer Spalte in einem elastischen Material (nach A. T. Starr, l. c.). Die ursprünglich durch die ausgezogenen Ellipsen und Hyperbeln festgelegten Lagen nehmen nach Gleitung die von den gestrichelten Kurven angegebenen Lagen ein. In der Nähe der Spaltenden tritt eine „Krümmung" des Materials um die senkrecht zur Schubrichtung verlaufende „Krümmungsachse" A_{Kr} in der Richtung des gebogenen Pfeiles auf.

beschrieben worden. In der Nähe der Spaltenden findet eine Spannungskonzentration statt, dadurch kann dort örtlich die für weitere Gleitung

---

Körper, wobei diese an das Vorhandensein von *Lockerstellen* gebunden ist, wo bei äußerer mechanischer Anspannung des Kristalls *örtliche Spannungssteigerungen* auftreten müssen; auch die von R. Becker (Phys. ZS. **26**. 919, 1925) entwickelte Theorie der Plastizität.

Im Zusammenhang mit F. Zwickys Theorie der Mosaikstruktur der Kristalle (Proc. Nat. Ac. Amer. **15**, 816, 1929; Helv. Phys. Acta **3**, 269, 1930) könnte man sich das eigentliche pr märe Kristallgitter durchsetzt denken von *Teilstücken* von Sekundärgitterebenen, entlang welchen nach diesem Forscher (Helv. Phys. Acta **3**, 466, 1930) die Schubfestigkeit größenordnungsmäßig 1000 mal kleiner ist als entlang den Ebenen des Primärgitters.

** Die von Yamaguchi (l. c. S. 236 ff.) gegebene Vorstellung weicht in Einzelheiten von Taylors Auffassung ab.

*** A. T. Starr, Slip in a crystal and rupture in a solid due to shear. Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 289, 1928.

notwendige Kraft erreicht werden. Zufolge dieser Gleitung tritt jetzt eine Krümmung des Materials auf. Fig. 1, welche Starrs Arbeit entnommen wurde*, läßt das Wesentliche dieser Verzerrung deutlich erkennen. Die dicke horizontale Linie stellt die Spalte dar. Die ursprünglich durch die auszogenen Ellipsen und Hyperbeln festgelegten Lagen nehmen nach Gleitung die von den gestrichelten Kurven angegebenen Lagen ein. Aus der Figur geht hervor, daß das Material über und unter der Spalte praktisch nur parallel verschoben, in der Nähe der Spaltenden jedoch gedreht wird um eine senkrecht zur Zeichnungsebene verlaufende Achse, und zwar, wie man sich leicht überzeugen kann, im oben erwähnten, von Taylor und Yamaguchi experimentell bestätigten Sinne. Durch die „*Lamellenkrümmungsachse*" A_{Kr} und die Richtung des kleinen gebogenen Pfeiles wird dies schematisch in der Figur angedeutet.

Aus Starrs Arbeit folgt also, daß bei einem deformierten elastischen Material in der Nähe der Spaltenden besondere orientierte Spannungsverhältnisse vorliegen, welche eine Krümmung des Materials hervorrufen. In Analogie damit wird man erwarten können, daß in einem homogen verformten Aluminiumeinkristall insbesondere an den Enden der beschränkten Gleitgebiete ein „Überschnappen"** der einzelnen Atome stattfinden wird, und also „Verhakungen" gebildet werden. Werden diese durch Temperatursteigerung gelöst, dann wird unserer Meinung nach in derartigen „Knotenstellen" die Rekristallisation einsetzen können***. Dies würde bedeuten, daß die Lagen der bei Rekristallisation gebildeten Kristalle aus der eigentlichen Gitterlage der Lamellen im gestauchten Kristall hervorgehen durch eine Drehung um dieselbe Achse und in demselben Sinne, als für die örtlichen Krümmungen der Gleitlamellen gefunden wurde****.

---

* Es sind bei Starr die zwei Zustände *vor* und *nach* Gleitung jeder für sich gezeichnet.

** M. Polanyi, ZS. f. Metallkde. **17**, 94, 1925; siehe auch K. Yamaguchi, l. c. S. 238, Fig. 10.

*** Vgl. Rekristallisationsversuche an Zinneinkristallen, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 705, 1925; A. E. van Arkel u. J. J. A. Ploos van Amstel, ebenda **62**, 47, 1930.

**** Obenstehende Erwähnung der Verzerrungs- und Spannungsverhältnisse, welche bei Gleitung entlang beschränkten Gebieten in einem elastischen Material auftreten, hat nur den Zweck, zu zeigen, daß sie das Auftreten von einer bestimmten, von der Gitterlage *vor* der Rekristallisation abweichenden Rekristallisationstextur verständlich machen. Bei der örtlichen Krümmung der Gleitebenen in Aluminiumkristallen wird wohl eine teilweise Zertrümmerung entlang den Grenzen der Lamellen stattfinden: die Erwartungen über die im deformierten Kristall anwesende „Gitterstreuung" und die Lagen der bei der

§ 6. Weil jede Gleitkombination, welche an der Deformation Anteil genommen hat, mit der Bildung von Gleitlamellen gepaart geht, werden nach der obigen Vorstellung örtliche Krümmungen der Lamellen um die mit jeder dieser Gleitkombinationen verknüpften Achsen A_{Kr} auftreten. Für den Fall sukzessiver Gleitung entlang zwei *verschiedenen* Gleitebenen $g(1)$ und $g(2)$ wird dies durch Fig. 2 schematisch illustriert. Die örtlichen

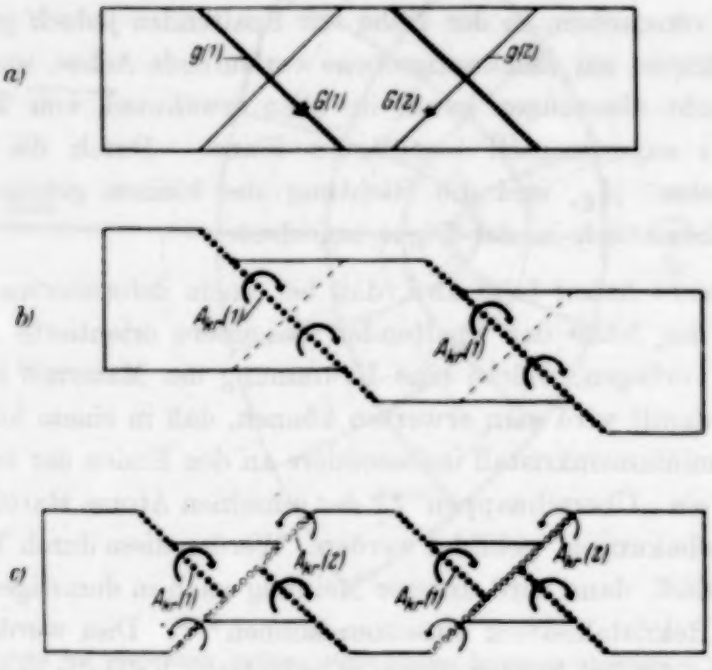


Fig. 2.
Schematische Darstellung der „örtlichen Krümmungen" entlang den Grenzen der Gleitlamellen bei *einfacher* (*b*) und *mehrfacher* (*c*) Gleitung. Der Drehungssinn der Lamellenkrümmungsachsen $A_{Kr}(1)$ und $A_{Kr}(2)$ stimmt mit dem in Fig. 1 überein: es ist derjenige, in welchem zwischen den Gleitlamellen befindliche Rollen sich zufolge deren Übereinandergleitens drehen würden.

Krümmungen, welche bei den individuellen Gleitstufen entstehen, sind dabei in (*b*) und (*c*) durch die kleinen gebogenen Pfeile an den Grenzen der Gleitlamellen angegeben* (von der Richtigkeit der Pfeilrichtungen kann

---

Rekristallisation als Keime auftretenden Gitterbereiche brauchen dadurch nicht geändert zu werden.

* Weil Fig. 2 der Einfachheit halber gezeichnet wurde für den Fall, daß beide Gleitebenen senkrecht zu der Zeichenebene stehen, während die beiden Gleitrichtungen in dieser Ebene liegen, sind in dieser Figur beide Lamellenkrümmungsachsen $A_{Kr}(1)$ und $A_{Kr}(2)$ zueinander parallel. In Wirklichkeit kann dieser Fall bei Aluminium nicht auftreten, und sind zwei mit verschiedenen Gleitkombinationen verknüpfte Lamellenkrümmungsachsen niemals parallel. Für den hier beabsichtigten Zweck ist dies aber unwesentlich.

man sich an der Hand der Figur leicht überzeugen). Es ist einleuchtend, daß im Scheibchen (*c*) sowohl Gitterlagen anwesend sind, welche durch Drehung um A_{Kr} (1), als andere, welche durch Drehung um A_{Kr} (2) aus der eigentlichen Gitterlage der Lamellen hervorgehen.

Selbstverständlich gilt Analoges für den Fall von Gleitung entlang ein und derselben Gleitebene, aber abwechselnd in verschiedenen Richtungen, insbesondere, weil bei fortgesetzter Gleitung entlang einer bestimmten Gleitebene die bei jeder individuellen Gleitstufe betätigten Gitterebenen in vielen Fällen gerade zwischen denjenigen (mit ihnen parallelen) Ebenen liegen, welche bei der ihr unmittelbar vorangehenden Gleitstufe betätigt wurden*.

Weil aus Yamaguchis Untersuchung hervorgeht (siehe oben § 5), daß für eine bestimmte Gleitebene der maximal beobachtete Drehungswinkel der Gitterfragmente mit zunehmender Abgleitung größer wurde, werden voraussichtlich die Gleitlamellen am meisten und am stärksten „gekrümmt" sein um diejenigen Achsen, welche mit den am meisten beanspruchten Gleitkombinationen korrespondieren, d. h. denjenigen, nach welchen bei der Deformation die größten Abgleitungen stattgefunden haben.

Obenstehende Erwägungen lassen erwarten, daß in einem äußerlich homogen deformierten Aluminiumeinkristall die Möglichkeit für Keimbildung bei der Rekristallisation vorliegt in Gitterlagen, welche aus der eigentlichen Lage des Kristalls hervorgehen durch Drehungen um alle diejenigen Achsen, welche in bei der Deformation wirksam gewesenen Gleitebenen senkrecht zu den entsprechenden Gleitrichtungen liegen, und zwar so, daß die Hauptlagen der Kristallite nach der Rekristallisation den am meisten beanspruchten Gleitsystemen entsprechen. Der Drehungssinn für jede Achse ist dabei der, in welchem zwischen den korrespondierenden Gleitlamellen befindliche Rollen sich zufolge des Übereinandergleitens dieser Lamellen drehen würden.

Ob die jeder Gleitung entsprechende Gitterlage in der Rekristallisationstextur auftreten wird, wird wohl von der Spannungsanhäufung und Energieverteilung entlang den verschiedenen betätigten Gleitebenen abhängig sein. Es ist sehr gut denkbar, daß bei großen Unterschieden in Abgleitung Keimstellen, welche mit den am wenigsten beanspruchten Gleitsystemen korrespondieren, gar nicht zu „Rekristallisation" gelangen und die ihnen entsprechenden Gitterlagen in der Rekristallisationstextur fehlen**.

* Siehe A. F. Joffé, The Physics of Crystals 1928, S. 53.

** Derartiges wurde bei der Rekristallisation des Kristalls *B* tatsächlich gefunden: siehe Fußnote ** auf S. 658.

§ 7. Aus verschiedenen Gründen ist es wahrscheinlich, daß das im vorstehenden entwickelte Bild der bei der Deformation und Rekristallisation von homogen deformierten Einkristallen zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten zu „starr" ist, und daß die „Krümmungen" der Lamellen im deformierten Kristall, ebenso wie die Lagen der neuen Kristallite *nach* der Rekristallisation, sicher „Streuungen" um die oben angegebenen Lagen aufweisen werden. Bezüglich einer bestimmten Ursache dieser Streuung läßt sich von vornherein eine Spekulation machen. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß es bei mehrfacher Gleitung auch Gitterstellen an den Grenzen der Gleitlamellen gibt, welche *sukzessiv* um verschiedene Achsen A_{Kr} „gekrümmt" sind, z. B. an den Stellen, wo zwei nichtparallele Gleitlamellen zusammenstoßen (vgl. Fig. 2), oder auch in der Grenzzone zweier parallelen Gleitlamellen, welche entlang ein und derselben Gleitebene sukzessiv in verschiedenen Richtungen übereinander geglitten sind. Auch für die bei der Rekristallisation gebildeten Kristalle können also Lagen erwartet werden, welche durch eine willkürliche Kombination von Drehungen um die individuellen Krümmungsachsen A_{Kr} aus der eigentlichen Gitterlage des deformierten Kristalls hervorgehen.

Abgesehen von diesen in bestimmter Hinsicht gesetzmäßigen Ursachen für eine Streuung in den Gitterlagen, gibt es auch noch andere, mehr oder weniger „willkürliche" Ursachen dafür: z. B. liegt die Möglichkeit vor, daß zufolge von Verunreinigungen im Material, wovon erwartet werden kann, daß sie sich entlang den Gleitebenen anhäufen*, die Gleitung und im Zusammenhang damit die Krümmung der Lamellen *lokal* nicht genau in der theoretisch-kristallographisch festgelegten Richtung stattfindet: es würden dann schon die mit einem *bestimmten* Gleitsystem verknüpften Achsen A_{Kr} eine gewisse Streuung in ihren Lagen aufweisen können. Über die Größe dieser Streuung läßt sich jedoch im voraus wenig sagen.

Schließlich wird die Deformation eines Kristalls in der Praxis auch äußerlich wohl niemals vollkommen gleichförmig verlaufen: auch dies kann der „Schärfe" der Kristallitlagen im rekristallisierten Zustand Abbruch tun**.

---

* Siehe z. B. F. Zwicky, Zur Physik der Kristalle. Helv. Phys. Acta **3**, 466, 1930.

** Die hier genannten Streuungsursachen werden insbesondere bei *schwacher* Deformation, wo die Bearbeitungsrekristallisation zu der Bildung von nur wenigen Kristallen Anlaß gibt, Ursache sein können, daß eine eventuelle Anisotropie in ihren Lagen nur wenig ausgeprägt auftreten wird (siehe § 22 u. 23).

II A. Experimentelle Untersuchung der Gitterstreuung („Gleitlamellenkrümmungen") in äußerlich homogen gestauchten Aluminiumeinkristallscheibchen.

§ 8 u. 9. Geometrische Grundlagen des Stauchvorgangs von Aluminiumeinkristallen.

§ 8. Drehung und Krümmung der Gleitlamellen. Es wird jetzt an der Hand des experimentellen Materials gezeigt werden, inwiefern die tatsächlich bei der Deformation und Rekristallisation von homogen gestauchten Aluminiumeinkristallen auftretenden Erscheinungen mit den in den § 5 bis 7 entwickelten Gesichtspunkten in Übereinstimmung sind.

Zum besseren Verständnis des Nachfolgenden mögen zuerst einige, aus Taylor und Farrens Arbeit hervorgehende Einzelheiten dieses Deformationsprozesses erwähnt und illustriert werden. Fig. 3 illustriert den

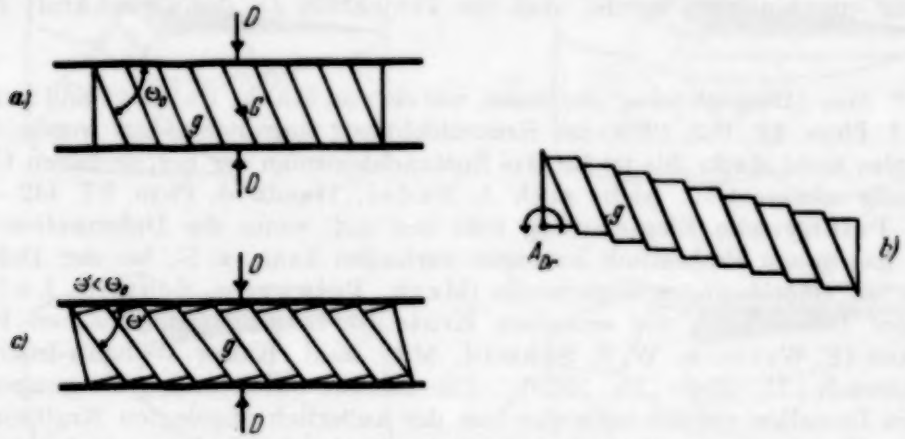


Fig. 3.
Schematische Darstellung des Gleitvorganges beim Stauchen eines Einkristallscheibchens. *D* Druckrichtung, *g* Gleitfläche, *G* Gleitrichtung, A_{Dr} Schnittlinie der Gleitfläche mit der Scheibchenoberfläche.

bei einfacher Gleitung stattfindenden Vorgang schematisch. Sie zeigt, wie die Dickenabnahme durch Schiebung entlang mit der Gleitfläche g parallelen Ebenen in der Richtung G zustande kommt. Als Gleitfläche fungiert bei Aluminium eine Ebene des Typus (111) (Oktaederebene), als Gleitrichtung eine Richtung [110] (Oktaederkante); in jeder Gleitebene liegen also drei Gleitrichtungen, welche miteinander Winkel von 60° einschließen (vgl. Fig. 6).

Die Schiebung ist, wie aus einem Vergleich von Fig. 3a mit Fig. 3c hervorgeht, von einer Drehung der Lamellen bezüglich der Richtung der Druckkraft D begleitet. Diese Drehung kann im vorliegenden Fall einer

über das ganze Probestück gleichförmig verlaufenden Deformation „theoretisch" ohne jegliche Biegung der Lamellen stattfinden*. Schematisch kann dies illustriert werden, wenn man sich die zwei Vorgänge, die Schiebung und die Drehung, nacheinander ausgeführt denkt: das nur „geschobene" Scheibchen in Fig. 3b geht durch Drehung um die senkrecht zur Zeichenebene stehende Schnittlinie A_{Dr} von g mit der Scheibchenoberfläche in die „Endlage" der Fig. 3c über: hierbei wird der Winkel Θ zwischen diesen beiden Flächen (oder, was dasselbe ist, der Winkel zwischen D und der *Normalen* auf die Gleitfläche) kleiner; in der Lagenkugel bewegt sich D also auf einem Großkreis in der Richtung zur Gleitflächennormalen (die bei der tatsächlichen Schiebung auftretende Änderung von Θ wird dabei durch das Verhältnis der Scheibchendicken vor und nach Stauchung bestimmt wie folgt: $\frac{d'}{d_0} = \frac{\sin\Theta'}{\sin\Theta_0}$).

Es sei darauf hingewiesen, daß in Fig. 3 der zeichnerischen Einfachheit halber angenommen wurde, daß die Projektion D_g der Druckkraft D auf

---

* Eine „Biegegleitung" im Sinne, wie sie von Mark, Polanyi und Schmid (ZS. f. Phys. **12**, 104, 1923) der Kristalldehnung zugrunde gelegt wurde, findet hier also nicht statt. Sie ist für das Zustandekommen der besprochenen Gitterdrehung unwesentlich (siehe auch A. Nadai, Handb. d. Phys. VI, 442—443). Eine Polanyische Biegegleitung tritt nur auf, wenn die Deformation *nicht* über das ganze Probestück homogen verlaufen kann, z. B. bei der Dehnung eines *fest eingeklemmten* Einkristalls (Mark, Polanyi u. Schmid, l. c.) oder bei der Deformation der einzelnen Kristallite in polykristallinischen Probestücken (F. Wever u. W. E. Schmid, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforsch. **11**, 114—115, 1929). Die hierbei auftretenden Biegungen der *ganzen* Lamellen werden entweder von der äußerlich angelegten Kraftwirkung unmittelbar bestimmt (fest eingeklemmter Einkristall) oder es treten bei der weniger „starren" Beanspruchung der individuellen Kristallite in einem Haufwerk nach Wever und Schmid (l. c.; vgl. hierzu jedoch die entgegengesetzte Auffassung von E. Schmid, Phys. ZS. **31**, 892, 1930, insbesondere S. 895) Drehungen um kristallographisch bevorzugte Achsen besonders niedriger Biegungsfestigkeit auf, nämlich die senkrecht zu den Gleitrichtungen in den Gleitebenen verlaufenden Richtungen. — Die zufolge dieser Biegungen stattfindenden ***Drehungen*** der Lamellen bezüglich der Richtung der äußeren Kraft (wodurch schließlich eine bestimmte Endlage des Gitters beim Einkristall bzw. eine Deformationstextur beim Vielkristall zustande kommt) sollen jedoch nicht identifiziert werden mit den in den § 5 bis 7 besprochenen *örtlichen* ***Krümmungen*** (eventuell Zertrümmerung) der Gleitlamellen, welche ebenfalls um letztgenannte Richtungen als Achsen stattfinden. Diese Krümmungen treten, wie schon in § 3 gesagt, sogar bei äußerlich homogener Deformation von Einkristallen auf (Streifen im Lauebild); überdies ist, wie aus Fig. 4 (weiter unten) gefolgert werden kann, der mit einer bestimmten Gleitdeformation verknüpfte Drehungssinn der Lamellen im ganzen demjenigen der „zwischenlamellaren", lokal gekrümmte Gitterteilen gerade entgegengesetzt.

der Gleitfläche g mit der Gleitrichtung G zusammenfällt. Bei einem willkürlichen Einkristallscheibchen werden diese zwei Richtungen im allgemeinen einen bestimmten Winkel η einschließen, welcher höchstens 30° ist, weil die drei Gleitrichtungen in einer bestimmten Gleitebene einander unter

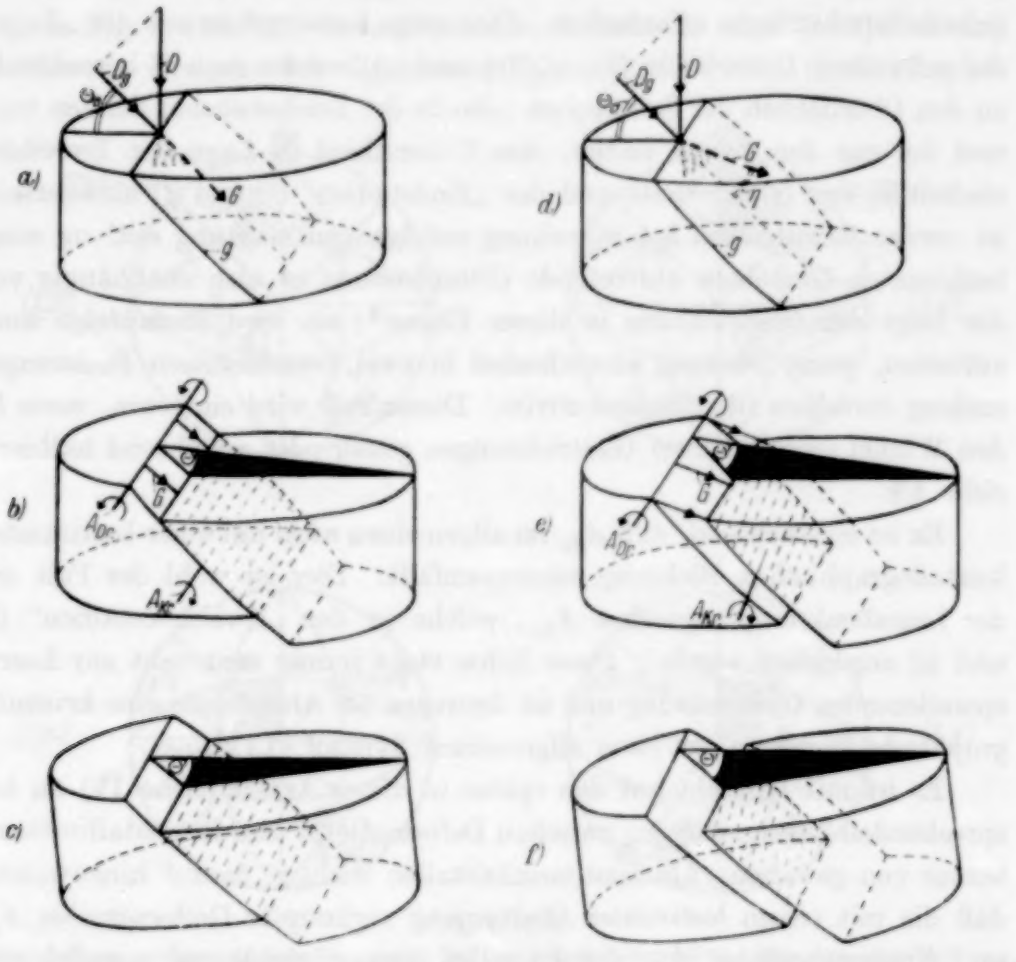


Fig. 4 (§ 8).

Räumliche Darstellung des Gleitvorganges beim Stauchen eines Einkristallscheibchens. Bei (a), (b), (c) fällt die Projektion D_g der Druckkraft D auf die Gleitebene g in die Gleitrichtung G; bei (d), (e), (f) schließt D_g mit G einen Winkel η ein. In beiden Fällen geht die Lage der Gleitlamellen in den „Endstadien" (c) und (f) aus der in den Anfangsstadien (a) und (d) durch eine Drehung um die Schnittlinie A_{Dr} der Gleitfläche mit der Scheibchenoberfläche hervor (die Lagen der schwarzen Dreiecke, welche man sich senkrecht zu den Scheibchenoberflächen denken muß, verdeutlichen dies). Die Lamellen „krümmen" s ch bei der Schiebung örtlich um die senkrecht zu der Gleitrichtung verlaufende Lamellenkrümmungsachse A_{Kr}. Die Figur illustriert einerseits, daß A_{Dr} und A_{Kr} im allgemeinen annähernd parallel sind (denn der Winkel zwischen ihnen ist gleich dem Winkel zwischen D_g und G, und also höchstens 30°); andererseits, daß der Drehungssinn beider Achsen entgegengesetzt ist.

Winkeln von 60° schneiden. Schematisch illustriert dies Fig. 4, wobei zur Vereinfachung der Zeichnung nur *eine* Gleitfläche gezeichnet wurde. Während beim Scheibchen (*a*) der besondere Fall der Fig. 3 vorliegt und

D_g und G parallel verlaufen, schließen diese beiden Richtungen beim Scheibchen (*d*) einen Winkel η ein. Die Lamellen gleiten im letzteren Falle in einer Richtung, welche *nicht* in der Zeichnungsebene liegt. Zur Erreichung des „Endstadiums" ist jedoch in *beiden Fällen* eine Drehung der „Zwischenstadien" (*b*) und (*e*) um die Schnittlinie A_{Dr} der Gleitfläche g mit der Scheibchenoberfläche erforderlich. Dies möge hervorgehen aus der „Lage" der schwarzen Dreiecke in (*b*), (*c*), (*e*) und (*f*), welche man sich senkrecht zu den Oberflächen der Scheibchen (also *in* der Zeichenebene) denken muß und die nur den Zweck haben, den Unterschied in Lage der Zwischenstadien (*b*) und (*e*) einerseits und der „Endstadien" (*c*) und (*f*) andererseits zu verdeutlichen. Die bei Stauchung zufolge von Gleitung entlang einer bestimmten Gleitebene auftretende Gitterdrehung ist also unabhängig von der Lage der Gleitrichtung in dieser Ebene*; sie wird demzufolge auch auftreten, wenn Gleitung abwechselnd in zwei verschiedenen Richtungen entlang derselben Gleitfläche auftritt. Dieser Fall wird eintreten, wenn D_g den Winkel zwischen zwei Gleitrichtungen genau oder annähernd halbiert: siehe § 9.

Es ist einleuchtend, daß A_{Dr} im allgemeinen *nicht* mit einer bestimmten kristallographischen Richtung zusammenfällt. Dies ist wohl der Fall mit der Lamellenkrümmungsachse A_{Kr}, welche in den „Zwischenstadien" (*b*) und (*e*) angegeben wurde. Diese Achse steht immer senkrecht zur korrespondierenden Gleitrichtung und ist deswegen bei Aluminium eine *kristallographische* Richtung mit dem allgemeinen Symbol [112].

Es ist mit Hinsicht auf den später in dieser Arbeit (siehe IV) zu besprechenden Zusammenhang zwischen Deformations- und Rekristallisationstextur von gewalzten Aluminiumeinkristallen wichtig, darauf hinzuweisen, daß die mit einem *bestimmten Gleitvorgang* verknüpfte *Drehungsachse* A_{Dr} und *Krümmungsachse* A_{Kr} der Lamellen immer *annähernd parallel* verlaufen: der Winkel zwischen ihnen = dem Winkel η zwischen D_g und G, und also höchstens 30° (vgl. Fig. 4b und 4e; in Fig. 4b sind A_{Dr} und A_{Kr} genau parallel, weil in diesem Falle D_g und G parallel sind). *Der Drehungssinn beider Achsen ist aber (exakt oder annähernd) entgegengesetzt*; auch hiervon kann man sich mit Hilfe von Fig. 4 leicht überzeugen**.

---

* Die Formänderung eines Scheibchens bei der Stauchung ist selbstverständlich wohl hiervon abhängig. Diese wurde in der vorliegenden Untersuchung jedoch nicht in Einzelheiten festgestellt, und die aus ihr abzuleitenden Daten standen also nicht zur Verfügung.

** Bei *Dehnung* eines eingeklemmten Einkristalls liegen im großen und ganzen ähnliche Verhältnisse zwischen der Drehung der Lamellen im ganzen und der der lokal gekrümmten Gitterteile an ihren Grenzen vor.

§ 9. Stauchrichtung und Gleitsystem (eventuell -systeme) maximaler Schubspannung. Beim Anfang der Stauchung wird aus den zwölf im kubischen Gitter möglichen Kombinationen von {111}-Ebenen und [110]-Richtungen diejenige zur Schiebung ausgewählt, für welche die wirksame Schubspannung $S = D \sin\Theta \cos\eta \cdot \cos\Theta$ maximal ist*.

In Fig. 5 sind für vier angrenzende, einander in einer [$\bar{1}$01]-Richtung berührende Dreiecke des allgemeinen Typus [100], [110], [111] (Taylor

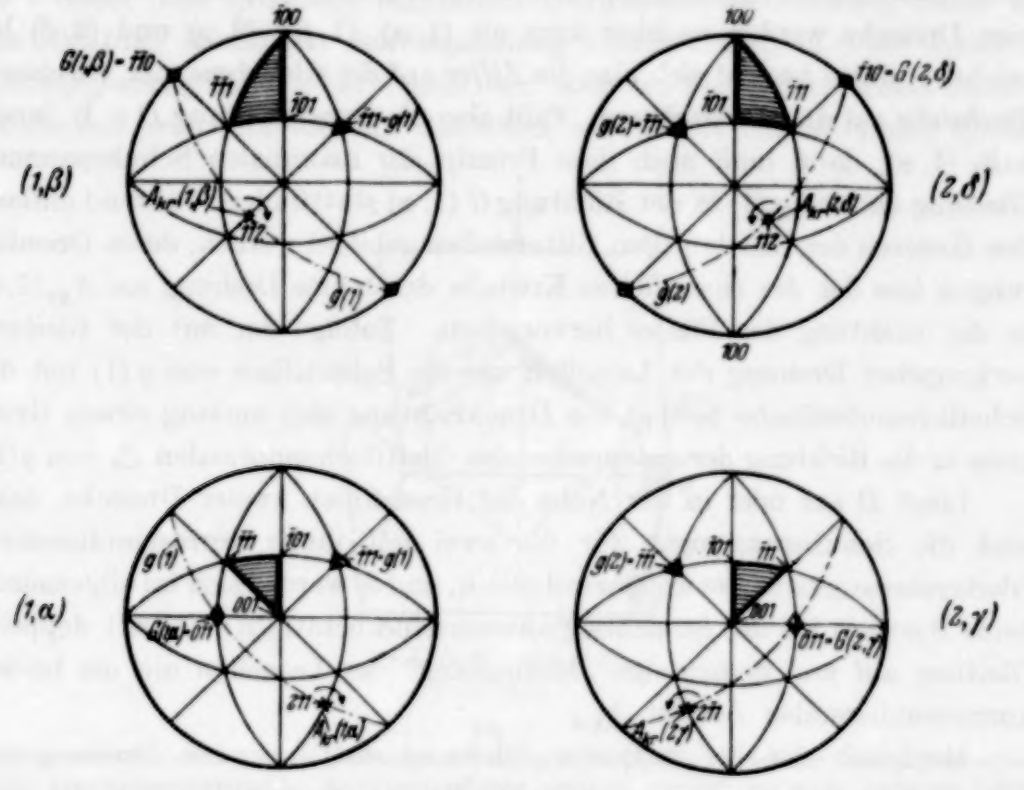


Fig. 5 (§ 9).
Gleitsysteme maximaler Schubspannung bei der Stauchdeformation. Für eine Druckrichtung, welche innerhalb eines der schraffierten Dreiecke fällt, sind die damit verknüpfte Gleitebene g, die Gleitrichtung G und die in der Gleitebene senkrecht zu G verlaufende Lamellenkrümmungsachse A_{Kr} angegeben.

und Elam, l. c.) die damit verknüpften Gleitsysteme, also diejenigen Kombinationen von Gleitflächen und Gleitrichtungen, wofür bei einer innerhalb der Dreiecke fallenden Stauchrichtung die Schubspannung in der Gleitrichtung maximal ist (siehe oben), in stereographischer Normalprojektion, d. h. mit [001] im Zentrum wiedergegeben. Die Gleitebenen sind bezeichnet** mit $g(1)$ und $g(2)$ und angegeben als — · — · —, ihre

* G. I. Taylor u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 28, 1925.
** Diese und weitere „Nomenklatur" wird in der ganzen Arbeit möglichst konsequent durchgeführt.

Pole als $\triangle$; die Gleitrichtungen in $g(1)$ mit $G(1,\alpha)$ und $G(1,\beta)$, die in $g(2)$ mit $G(2,\gamma)$ und $G(2,\delta)$, ihre Durchstichpunkte als $\Diamond$ *. Schließlich sind die in $g(1)$ und $g(2)$ senkrecht zu den genannten Gleitrichtungen verlaufenden „Lamellenkrümmungsachsen" vorgestellt durch $\oplus$ und bezeichnet mit $A_{Kr}(1,\alpha)$ für diejenige senkrecht zur $G(1,\alpha)$ usw. Die gebogenen Pfeile geben dabei den nach § 5 zu jeder A_{Kr} gehörigen Drehungssinn an (dieser kann aus dem räumlichen Verlauf der mit der Projektion korrespondierenden Richtungen und Ebenen leicht abgeleitet werden). Die vier Dreiecke werden nachher kurz als $(1,\alpha)$, $(1,\beta)$, $(2,\gamma)$ und $(2,\delta)$ bezeichnet; dabei bezieht sich also die *Ziffer* auf die Gleit*ebene*, der *griechische Buchstabe* auf die Gleit*richtung*. Fällt also die Druckrichtung D z. B. innerhalb $(1,\alpha)$, dann muß nach dem Prinzip der maximalen Schubspannung Gleitung entlang $g(1)$ in der Richtung $G(1,\alpha)$ stattfinden, während entlang den Grenzen der Gleitlamellen Gitterstellen gebildet werden, deren Orientierungen aus der des eigentlichen Kristalls durch eine Drehung um $A_{Kr}(1,\alpha)$ in der Richtung des Pfeiles hervorgehen. Zufolge der mit der Gleitung verknüpften Drehung der Lamellen um die Schnittlinie von $g(1)$ mit der Scheibchenoberfläche bewegt die Druckrichtung sich entlang einem Großkreis in die Richtung der entsprechenden Gleitflächennormalen $\triangle$ von $g(1)$.

Liegt D auf oder in der Nähe der Grenzlinien zweier Dreiecke, dann sind die Schubspannungen für die zwei mit ihnen korrespondierenden Gleitsysteme genau oder annähernd gleich, und es werden sich im allgemeinen beide Systeme bei der Stauchung abwechselnd betätigen: es tritt doppelte Gleitung auf und demzufolge „Krümmung" der Lamellen um die beiden korrespondierenden Achsen A_{Kr}.

Bezüglich der bei doppelter Gleitung stattfindenden Drehung der Lamellen muß folgendes beachtet werden: Unterscheiden sich die zwei Gleitsysteme bezüglich der Gleit*ebene* [D auf der Grenze zwischen $(1,\alpha)$ und $(2,\gamma)$ bzw. $(1,\beta)$ und $(2,\delta)$, also liegt D *in* einer Ebene (010)], dann sind mit den individuellen Gleitungen Drehungen um *verschiedene* Achsen A_{Dr} (die Schnittlinien der *beiden* Gleitebenen mit der Scheibchenoberfläche) verknüpft, und es resultiert bei *gleicher* Betätigung beider Systeme eine Gitterdrehung um die symmetrisch zu beiden Achsen in der Scheibchenoberfläche gelegene Richtung [010]: die Druckrichtung bewegt sich ent-

* Die dritte Gleitrichtung haben $g(1)$ und $g(2)$ gemeinsam [vgl. $G(1+2,\varepsilon)$ in Fig. 6]. Sie ist in Fig. 5 nicht angegeben, weil sie „theoretisch" bei einer innerhalb der gezeichneten Dreiecke liegenden Stauchrichtung nicht wirksam ist. Siehe jedoch später bei der Besprechung des Einflusses von „verbotenen" Gleitungen auf die Rekristallisationstexturen (§ 21).

lang der Grenze zwischen den genannten Dreiecken auf die Mittellinie der beiden Gleitflächennormalen $\triangle g(1)$ und $\triangle g(2)$, d. h. auf die Richtung $[\bar{1}01]$ zu. Ob eine derartige mit einer *resultierenden* Gitterdrehung verknüpfte doppelte Gleitung bei der Stauchdeformation stattgefunden hat, kann also aus der röntgenographisch mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen bestimmten Orientierungsänderung des Gitters abgeleitet werden.

Dagegen kann diese Orientierungsänderung nichts darüber aussagen, ob in einer oder in beiden wirksamen Gleitebenen die Gleitung außer in der Richtung maximaler Schubspannung überdies noch in einer anderen Richtung stattgefunden hat: denn, wie oben bei Fig. 4 besprochen wurde, ist die mit jeder individuellen Gleitebene verknüpfte Gitterdrehung davon

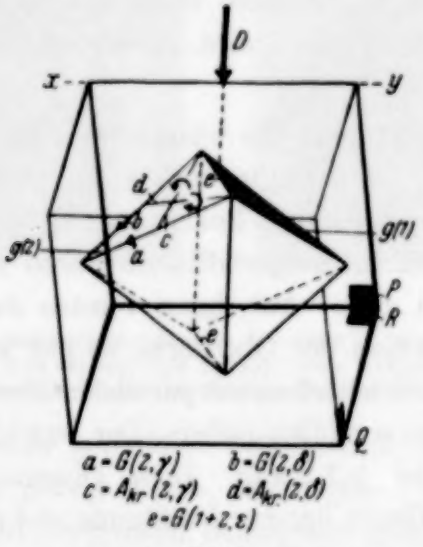


Fig. 6.

Endlage des kubischen Gitters (Kubusflächen angegeben mit *P*, *Q*, *R*) bei der Stauchdeformation eines Aluminiumeinkristalls: die Druckrichtung verläuft parallel zu einer Richtung $[\bar{1}01]$. Bei weiterer Stauchung tritt unter Beibehaltung dieser Lage *vierfache* Gleitung auf, nämlich entlang zweier Gleitebenen $g(1)$ und $g(2)$, wobei in jeder dieser Ebenen zwei Gleitrichtungen $G(1, \alpha)$ und $G(1, \beta)$ bzw. $G(2, \gamma)$ und $G(2, \delta)$ (nur die beiden letzteren sind in der Figur besonders angegeben) wirksam sind. Die dritte Gleitrichtung $G(1 + 2, \varepsilon)$ verläuft senkrecht zur Druckrichtung und wird nicht betätigt.

unabhängig. Dieser Möglichkeit muß jedoch Rechnung getragen werden für Druckrichtungen, welche sich in der Nähe der Grenzen zweier Dreiecke wie $(1, \alpha)$ und $(1, \beta)$ bzw. $(2, \gamma)$ und $(2, \delta)$ bewegen.

Obenstehendes wird insbesondere betont, weil, wie aus Beobachtungen verschiedener Forscher* über die Deformation von Einkristallen hervor

* G. I. Taylor u. W. S. Farren, l. c. S. 29; K. Yamaguchi, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **11**, 232, 235, 1929; R. v. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 137, 1927; **42**, 296, 1927; Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **55**, 595—599, 1929.

geht, außer den theoretischen Gleitsystemen fast immer andere, nach der Bedingung maximaler Schubspannung „verbotene", einen merkbaren Anteil an der Schubdeformation nehmen. Nur falls das „verbotene" System sich vom „theoretischen" bezüglich der Gleit*ebene* unterscheidet, kann ihr Auftreten bei der Stauchdeformation aus einer Abweichung der experimentellen Lagenänderung des Gitters bezüglich der Druckrichtung von der theoretischen (aus der Dickenabnahme berechneten) gefolgert werden*.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bei einem stark gestauchten Scheibchen, wobei die Druckrichtung nahezu parallel zu $[\bar{1}01]$ verläuft, erwartet werden kann, daß *alle vier* Gleitsysteme $(1, \alpha)$, $(1, \beta)$, $(2, \gamma)$ und $(2, \delta)$ sich an der Deformation beteiligen, und also *vierfache* Gleitung (nämlich entlang zweier Gleitebenen, wobei sich in jeder Ebene zwei Gleitrichtungen betätigen) stattfinden wird. Diese Gitterlage wird durch Fig. 6 räumlich illustriert.

§ 10. Versuchsausführung. Es wurden zwei Kristalle, im folgenden *A* und *B* genannt, der Stauchung unterworfen. Die ursprünglichen plättchenförmigen Kristalle waren nach dem Rekristallisationsverfahren aus technisch reinem (99,5%) Aluminium hergestellt; sie waren mehrere Quadratzentimeter groß und 2 mm dick. Aus ihnen wurden durch vorsichtiges Ausdrehen, wobei Deformation der Oberfläche so gut wie möglich vermieden wurde, zylinderförmige Scheibchen mit paralleler Ober- und Unterfläche hergestellt; letztere wurden sorgfältig poliert. Der Durchmesser der Scheibchen war $\pm$ 9 mm, die Dicke $\pm$ 1,2 mm. Diese Dimensionen wurden, im Zusammenhang mit der Größe der zur Verfügung stehenden Kristalle, so gewählt, daß nach Taylor und Farrens Arbeit (l. c. S. 530) ein günstiges Verhältnis für das Auftreten einer homogenen Deformation bei der Stauchung vorlag. Auch die anderen von diesen Forschern aus diesem Grunde erwähnten Vorsorgen, welche insbesondere den Zweck hatten, die Reibung zwischen Scheibchenoberfläche und Preßblöcken so klein wie möglich zu machen, wurden beobachtet, nämlich das Ausführen der Stauchung in vielen Stufen mit jedesmal nur geringer Drucksteigerung, das Einfetten der Scheibchen am Anfang jeder Stufe, und das aufs neue zylinderförmige Abdrehen der Seitenkanten der gestauchten Scheibchen, sobald die zufolge der stattfindenden Schiebung entstandene elliptische Gestalt eine so starke Exzentrizität aufwies, daß nicht-homogene Deformation der Enden zu befürchten war.

* Wie schon gesagt, wurde die Formänderung der Scheibchen bei der Stauchung, welche selbstverständlich von allen stattfindenden Gleitprozessen beeinflußt wird, nicht in Einzelheiten untersucht.

Die eigentliche Stauchung wurde in einer Presse zwischen einem Stahlblock und einem Stahlstempel, deren glattpolierte Oberflächen senkrecht zu der Druckrichtung standen, in vielen Stufen ausgeführt. Bei jeder Stufe war die totale Drucksteigerung 20 kg; die entsprechende Dickenabnahme pro Stufe variierte in den verschiedenen Fällen von ungefähr 2 bis 10 μ. Auf diese Weise wurden die Scheibchen bis auf $\pm$ 0,3 (in einem bestimmten Falle bis auf 0,125) der ursprünglichen Dicke gestaucht, wobei die totale Dickenabnahme von rund 800 μ in $\pm$ 100 Stufen erreicht wurde, während die Scheibchen im Laufe des Stauchversuchs drei- bis fünfmal aufs neue zylinderförmig abgedreht worden waren. Obgleich in einigen

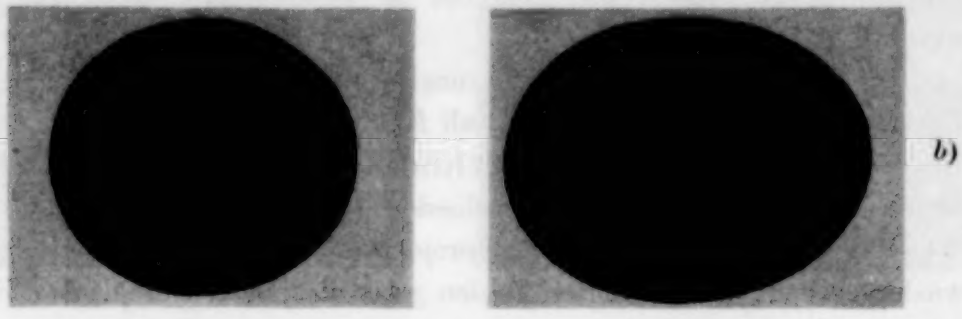


Fig. 7.
Gestauchte Aluminiumeinkristallscheibchen des Kristalls *A* (ungefähr 4 fach wahre Größe). Totaler Stauchgrad $d/d_0 = 0{,}74$ für (*a*), 0,51 für (*b*); vom letzten Abdrehen auf kreisförmige Gestalt abgerechnet sind die entsprechenden Zahlen 0,86 für (*a*), 0,70 für (*b*).

Fällen die Gestalt eines gepreßten Scheibchens, insbesondere wenn die Dicke schon ziemlich gering wurde, nicht genau elliptisch war und die Deformation also nicht im ganzen Scheibchen gleichförmig stattgefunden hatte, war dies im großen und ganzen anscheinend wohl der Fall. Dies kann z. B. hervorgehen aus Fig. 7, wo zwei derartige gepreßte Scheibchen des Kristalls *A* stark vergrößert (ungefähr viermal) abgebildet sind: (*a*) ist gestaucht auf 0,74 seiner ursprünglichen Dicke und auf 0,86 der Dicke nach dem letzten Abdrehen auf kreisförmige Gestalt; bei (*b*) sind die entsprechenden Verhältnisse 0,51 und 0,70.

Von den Scheibchen wurden sowohl vor der Stauchung wie nach verschiedenen Stauchgraden Laue- und Drehaufnahmen gemacht. Bei den erstgenannten war die Richtung der auffallenden Strahlung senkrecht zur Scheibchenoberfläche, also parallel zu der Druckrichtung. Bei den Drehaufnahmen wurden die Scheibchen um die Druckrichtung als Achse gedreht*.

* Die Scheibchen wurden dabei so beleuchtet, daß nur die äußerste Zone des Zylinders sich im Primärstrahl befand (also auf eine ähnliche Weise, wie

§ 11. Orientierungsänderung der gestauchten Kristalle. Wirksame Gleitsysteme. Eine Anzahl dieser Aufnahmen für verschiedene Stadien der Stauchung sind in den Fig. 8 bis 9 (Kristall *A*) und Fig. 11 bis 12 (Kristall *B*) reproduziert. Das jeder Aufnahme entsprechende Verhältnis d/d_0 der Scheibchendicken *vor* und *nach* dem Stauchen ist angegeben.

Aus den Drehaufnahmen, deren relative Schärfe der Interferenzflecken bei sogar stark gestauchten Scheibchen (vgl. z. B. Fig. 9 und 12b) bedeutet, daß der Hauptteil der Gleitlamellen in den verformten Scheibchen eine *bestimmte* Orientierung aufweist, kann für jedes Stadium der Stauchung die Lage der eigentlichen Gleitlamellen bezüglich der Druckrichtung (diese verläuft parallel zur Drehachse der Drehkristallaufnahmen) abgeleitet werden*.

Die Resultate dieser Orientierungsbestimmung zeigen die Fig. 15a, 16a (Kristall *A***) und 17a (Kristall *B*). Hierin sind die Lagen D_0 der Druckrichtung in den ungestauchten Kristallen als • und die entsprechenden Lagen nach Stauchung auf verschiedene Dicken als ∘ auf die übliche Weise in stereographischer Normalprojektion [also mit (001) im Zentrum] wiedergegeben; die zugefügten Zahlen geben das Dickenverhältnis d/d_0 für jedes Stadium an***.

Aus der gefundenen Lagenänderung können mit Hilfe der Fig. 5 und § 9 die bei der Stauchdeformation „theoretisch" (d. h. der Bedingung maximaler Schubbeanspruchung entsprechend) wirksam gewesene Gleitebene (eventuell Gleitebenen), Gleitrichtung(en) und Krümmungsachse(n) abgeleitet werden. Es ergibt sich daraus über die bei den zwei untersuchten Kristallen „theoretisch" stattgefundenen Gleitungen folgendes:

---

bei Frhrn. v. Göler u. G. Sachs in ZS. f. Phys. **55**, 85, 1929 beschrieben ist). Die entsprechenden Aufnahmen sind deshalb nur auf einer Seite des Films vollständig. Für ihre Herstellung wurde eine Philips-Metalix-Röntgenröhre mit Molybdänantikathode und Glasfenster verwendet. Bei sämtlichen Aufnahmen war der Abstand des senkrecht zur Primärstrahlung stehenden flachen Films zur Oberfläche (Laueaufnahme) bzw. Mittelpunkt der Scheibchen (Drehaufnahme) 3,1 cm.

* Vgl. für den vorliegenden Typus von Drehaufnahmen insbesondere Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **55**, 584, 1929. Außer den (111)- und (200)-Reflexionen wurden gelegentlich auch (220)-Reflexionen ausgewertet. Die Orientierungsbestimmung war im allgemeinen bei den weniger scharfen Aufnahmen noch innerhalb 2° genau.

** Bezüglich Kristall *A* muß bemerkt werden, daß Fig. 15a sich nur auf die mit $d/d_0 = 0{,}86$ korrespondierende Lagenänderung bezieht; die bei weiterer Stauchung stattgefundene Änderung der Orientierung zeigt Fig. 16a.

*** Es wurde nur der für unseren Zweck benötigte Teil dieser Projektion gezeichnet.

Kristall A (Fig. 15a bis 16a*): zuerst (bis $d/d_0 = \pm 0{,}5$) *einfache Gleitung* nach dem Gleitsystem $(1, \alpha)$, dann *doppelte Gleitung* nach den Systemen $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$.

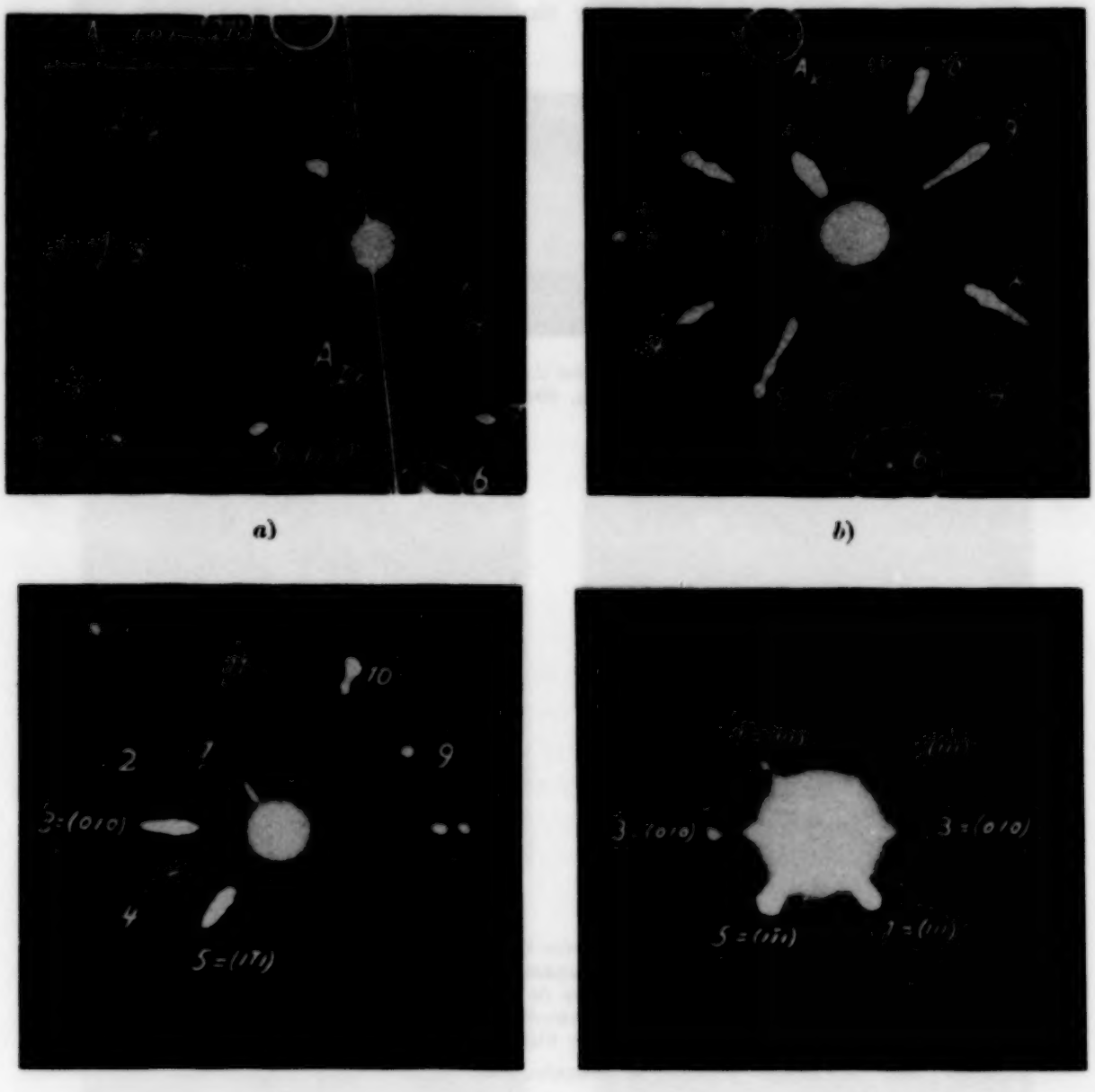


Fig. 8. *Laueaufnahmen* bei senkrechter Durchstrahlung.
a) Ursprüngliches Kristallscheibchen.
b) Nach Stauchen auf $d/d_0 = 0{,}86$.
c) " " " " $= 0{,}74$.
d) " " " " $= 0{,}35_5$.
Röntgenaufnahmen des Kristalls A.

* Die „Nomenklatur" der Fig. 15 bis 17 stimmt mit der der Fig. 5 überein.

Kristall B (Fig. 17a): vom Anfang an *doppelte Gleitung* nach den Gleitsystemen $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$.

Die für diese Gleitvorgänge aus der Dickenabnahme der Scheibchen nach der Formel $\sin\Theta = d/d_0 \sin\Theta_0$ (vgl. § 8)* berechneten „theoretischen" Lagen der Druckrichtung sind in den genannten Figuren mit

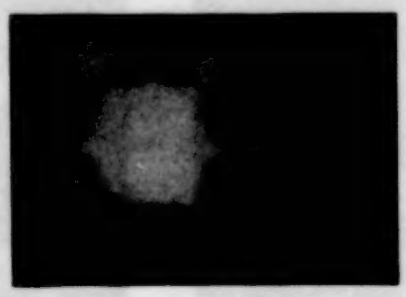
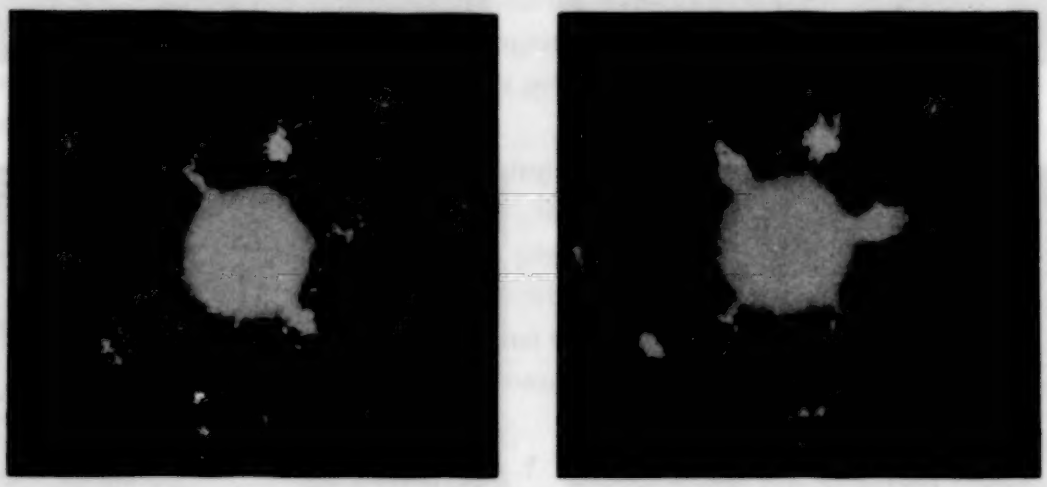


Fig. 9. *Drehaufnahme* des Scheibchens $d/d_0 = 0{,}35_5$ (Laueaufnahme, Fig. 8 d). Drehachse parallel zur Stauchrichtung, also senkrecht zur Scheibchenoberfläche.



a) *b*)

Fig. 10. Aufnahmen des *rekristallisierten* Scheibchens $d/d_0 = 0{,}35_5$ (Fig. 8 d).
a) *Laueaufnahme* bei senkrechter Durchstrahlung.
b) 10°-Schwenkaufnahme von dem Stand bei senkrechter Durchstrahlung gerechnet. Drehachse *in* der Scheibchenoberfläche (vertikale Richtung in der Figur).

Fig. 9 und 10. *Röntgenaufnahmen des Kristalls A.*

kleinen Querstrichen (vgl. die dünnen Pfeile) angegeben (in Fig. 16a sind diese jedoch der Deutlichkeit halber teilweise fortgelassen).

* Bei Kristall *B* (Fig. 17a), wo die Druckrichtung sich zufolge doppelter Gleitung auf die Symmetralen $[\bar{1}01]$ der beiden Gleitflächennormalen zu bewegt, ist für Θ der Winkel zwischen D und $[\bar{1}01]$ einzusetzen.

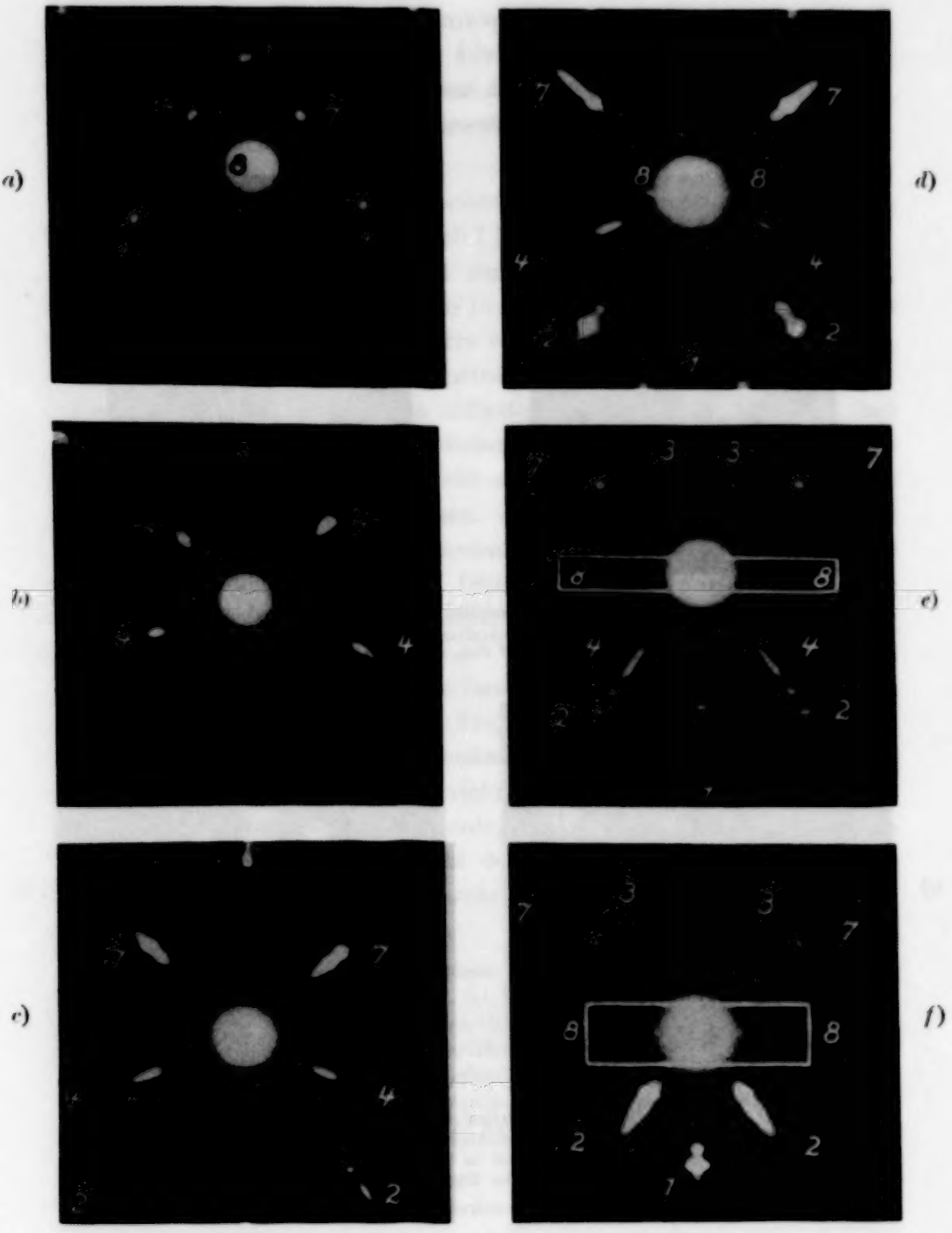


Fig. 11. *Laueaufnahmen* bei senkrechter Durchstrahlung.
a) Ursprüngliches Kristallscheibchen. d) Nach Stauchen auf $d/d_0 = 0{,}58$.
b) Nach Stauchen auf $d/d_0 = 0{,}88_5$. e) " " " " $= 0{,}40_5$.
c) " " " " $= 0{,}73$. f) " " " " $= 0{,}32$.

Röntgenaufnahmen des Kristalls B.

Aus der Tatsache, daß die experimentellen Lagen mehr oder weniger (z. B. von 3 bis 5° bei Kristall *B*) von den theoretischen abweichen, kann (siehe § 9) gefolgert werden, daß auch andere, nach der Bedingung maximaler Schubspannung *„verbotene" Gleitebenen* einen merkbaren Anteil an der

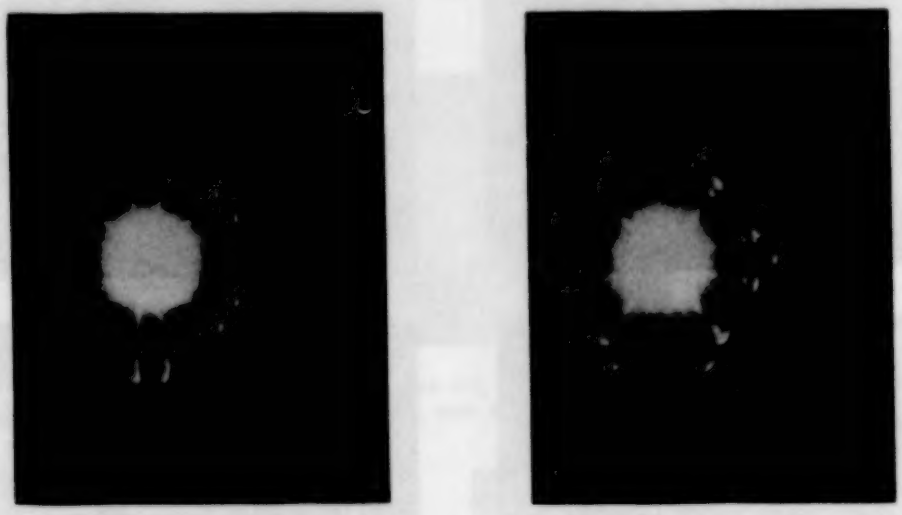


Fig. 12. *Drehaufnahmen*: Drehachse parallel zur Stauchrichtung.
a) Ursprüngliches Kristallscheibchen.
b) Nach Stauchen auf $d/d_0 = 0{,}40_5$ (Laueaufnahme, Fig. 11 e).

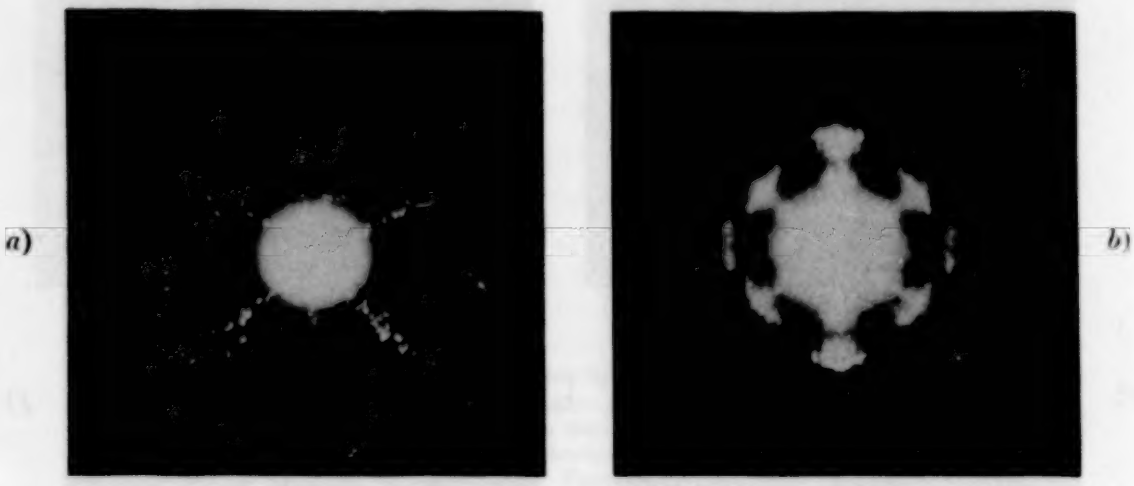


Fig. 13. Aufnahmen des *rekristallisierten* Scheibchens $d/d_0 = 0{,}32$ (Fig. 11 f).
a) *Laueaufnahme* bei senkrechter Durchstrahlung.
b) *Drehaufnahme*: Drehachse in der Scheibchenoberfläche (vertikale Richtung in der Figur).

Fig. 12 und 13. *Röntgenaufnahmen des Kristalls B.*

Stauchdeformation genommen haben. Weil jedoch die experimentell bestimmte Lagenänderung im großen und ganzen diejenige ist, welche man auf Grund der alleinigen Betätigung der „theoretischen" Gleitsysteme

erwarten würde, wird vorläufig der eventuelle Einfluß der „verbotenen" Gleitungen auf die Krümmung der Gleitlamellen außer Betracht gelassen und erst später in § 15 bis 16 darauf zurückgekommen werden.

§ 12 bis 14. Analyse der Laueaufnahmen der gestauchten Einkristallscheibchen.

§ 12. Konstruktion der „theoretischen" Lauestreifen (Fig. 15b, 16b, 17b). Um zu untersuchen, inwiefern die nach § 5 bis 7 zu erwartende Gitterstreuung in den gestauchten Scheibchen mit der tatsächlich auftretenden übereinstimmt, wurden mit Hilfe der aus den Drehaufnahmen abgeleiteten Kenntnis der wirksam gewesenen Gleitungen für verschiedene Stadien der Stauchung die „theoretischen" Lauestreifen konstruiert, welche in Laueaufnahmen der gestauchten Einkristallscheibchen auftreten würden in der Annahme, daß sie hervorgerufen werden von örtlichen Krümmungen der Gleitlamellen um die in den Gleitebenen senkrecht zu den wirksamen Gleitrichtungen gelegenen Lamellenkrümmungsachsen, wobei der „Krümmungssinn" jeder Achse mit den Gleitrichtungen zusammenhängt, wie nach Fig. 1 bei Schiebung entlang begrenzten Gebieten der Gleitflächen zu erwarten ist. Diese Konstruktion ist für drei Stauchstadien in der Fig. 15b, 16b, 17b durchgeführt*.

Sie stellen eine Kombination von Laue- und stereographischer Projektion dar für den Fall, daß Film und Projektionsebene zusammenfallen (die einfallende Strahlung steht also senkrecht zu beiden). Der Maßstab ist so, daß die in Laueprojektion gezeichneten Punkte und Strecken einem Kristall-Film-Abstand von 3,1 cm entsprechen, so daß ihre Lagen in den Figuren unmittelbar mit denen auf den korrespondierenden Aufnahmen verglichen werden können. Der Durchmesser des Grundkreises der stereographischen Projektion ist 10 cm.

Es wurde in der vorliegenden Arbeit ebenso wie früher die von G. Sachs und E. Schiebold (ZS. f. Krist. **63**, 34, 1926) angegebene Methode, um mit Hilfe des Wulffschen Netzes eine Laueaufnahme in stereographischer Projektion wiederzugeben, benutzt. Für eine oberflächliche Beurteilung der Fig. 15b, 16b, 17b ist es wichtig, folgende Einzelheiten des Zusammenhangs zwischen der Lage eines Laueflecken und des korrespondierenden Flächenpols in der stereographischen Projektion im Auge zu halten, welche aus Fig. 14 deutlich sein werden:

a) *Lauefleck und Flächenpol liegen in einer Ebene mit dem einfallenden Strahl*, also im vorliegenden Falle, wo die Projektionsebene mit der Ebene des

* Es konnten zu diesem Zwecke leider nicht die von J. Leonhardt (ZS. f. Krist. **61**, 100, 1925) gegebenen Schablonen verwendet werden, da diese nur für ganz bestimmte Winkel zwischen Drehungsachse und photographischer Platte gezeichnet sind.

photographischen Films zusammenfällt, *auf ein und derselben Linie durch den Mittelpunkt der Projektion bzw. den Zentralfleck der Aufnahme.* Dies folgt (Fig. 14a) aus der Tatsache, daß der einfallende Strahl, die Normale zur reflektierenden Fläche und der reflektierte Strahl in einer Ebene liegen.

b) *Je kleiner der Abstand eines Laueflecks zum Zentralfleck ist, um so größer ist der Abstand des korrespondierenden Flächenpols zum Mittelpunkt der Projektion* (also um so dichter liegt er beim Grundkreis). Fig. 14b und c illustrieren dies. Hieraus folgt unmittelbar:

c) *Der Lauefleck, welcher mit einem Flächenpol auf dem Grundkreis der stereographischen Projektion korrespondiert, fällt mit dem Zentralfleck der Laueaufnahme zusammen* (die entsprechende reflektierende Gitterebene ist nämlich zum Primärstrahl parallel).

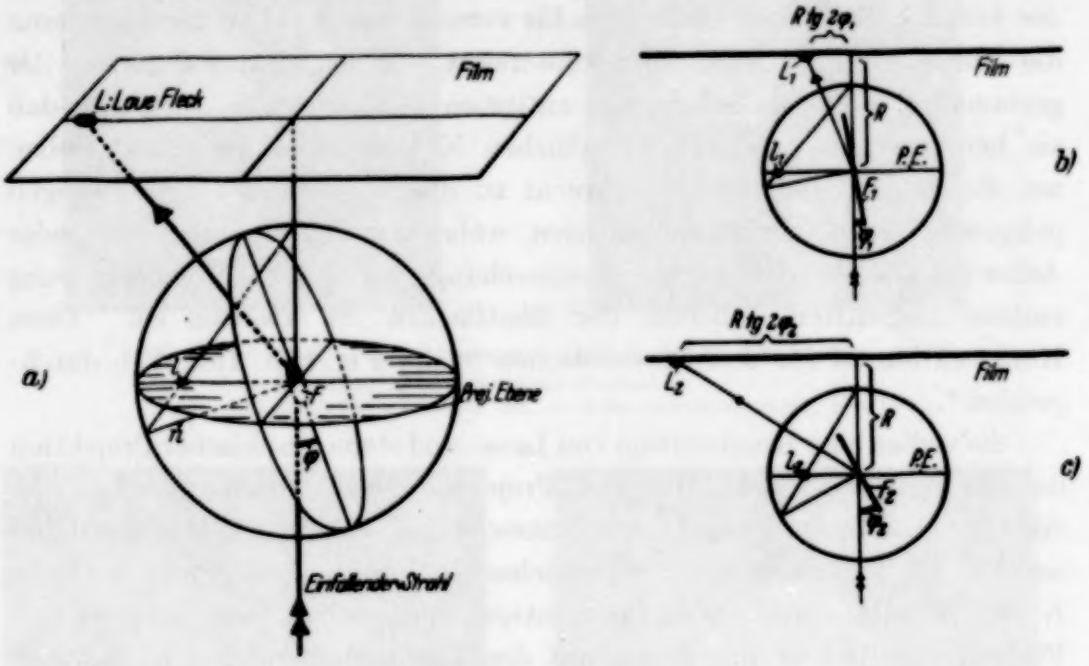


Fig. 14.
Zusammenhang zwischen *Laueprojektion* und *stereographischer Projektion* (zum leichteren Verständnis der Fig. 15 bis 17). Einfallender Strahl senkrecht zur Projektionsebene und zum photographischen Film.
a) Ein Lauefleck L und seine stereographische Projektion l liegen in ein und derselben Ebene durch den einfallenden Strahl.
b), c) Je *näher* ein Lauefleck beim Zentralfleck liegt, desto *entfernter* liegt seine stereographische Projektion vom Zentrum des Grundkreises.

Die Weise, worauf die Lauestreifen konstruiert wurden, wird erst allgemein angegeben werden*, um dann für die verschiedenen Figuren mehr in Einzelheiten besprochen zu werden. Eine Anzahl mit *arabischen* Ziffern bezeichneter Flecken der Laueaufnahmen der ungestauchten Kristalle

* Bei dem Vergleich mit den Figuren muß man jedoch darauf gefaßt sein, daß für die einzelnen Lauestreifen öfters verschiedene der bei der Konstruktion benötigten Flächenpole fortgelassen sind, um die Figuren nicht noch mehr zu komplizieren. Auch für die Bezeichnung der einzelnen Punkte usw. trifft dies hier und da zu.

sind als größere geschwärzte Kreise ● angegeben, die entsprechenden Flächenpole in stereographischer Projektion als kleinere geschwärzte Kreise •. Aus ihrer Lage wurden auf die von Sachs und Schiebold (l. c.) angegebene Weise die mit ihnen korrespondierenden Kubusflächenpole P_0, Q_0, R_0 (■) festgelegt. Die relative Lage von Druckrichtung D (Zentrum der Projektion) und Kristallgitter war also bekannt, so daß nach Drehung der Projektion in Normalstand [mit $P_0 = (001)$ im Zentrum] mit Hilfe von Fig. 5 der Flächenpol (evt. -pole) der nach der Bedingung maximaler Schubspannung wirksamen Gleitfläche (evt. -flächen) aufgesucht werden konnte [nur in Fig. 15b ist diese Anfangslage des Gleitflächenpols mit ▲ angegeben; von der Lage der Gleitflächenpole kann man sich schon oberflächlich eine Vorstellung machen durch Betrachtung der Lagenverhältnisse in den Fig. 15a, 16a, 17a; (001) und $(\bar{1}00)$ entsprechen den Kubusflächenpolen P und R in den Fig. 15b, 16b, 17b].

Es wurden jetzt mit Hilfe des Wulffschen Netzes alle Flächenpole der aus den Drehaufnahmen für den entsprechenden Stauchgrad abgeleiteten Gitterdrehung (Fig. 15a, 16a, 17a) unterworfen. *Für die so erhaltene Gitterlage* (Kubuspole P, Q, R, angegeben mit □, die anderen Flächenpole mit *kleinen offenen* Kreisen ○ und *römischen* Ziffern) sind die in den wirksam gewesenen Gleitflächen (angegeben als — · — · —, ihr Pol als △) senkrecht zu den Gleitrichtungen (◊) gelegenen Lamellenkrümmungsachsen A_{Kr} (↻) (der Drehungssinn der kleinen gebogenen Pfeile korrespondiert mit dem der Fig. 5 und entspricht dem von zwischen den Gleitlamellen drehenden Rollen) mit Hilfe der Fig. 5 in die Projektion eingezeichnet. Jetzt wurden die Pole der individuellen Gitterebenen alle um diese Achse(n) in der korrekten Richtung um einen willkürlichen Winkel* gedreht; und zwar wurde diese Drehung im Falle mehrfacher Gleitung für die mit jeder Gleitung verknüpfte Achse A_{Kr} für sich ausgeführt. Das Resultat stellen die *dünn* ausgezogenen oder *dünn* gestrichelten** Pfeile vor, welche von den als ○ und □ angegebenen, mit römischen Ziffern bezeichneten Flächenpolen ausgehen.

Schließlich wurden diese Pfeile wiederum in Laueprojektion transformiert und so die *theoretischen Lauestreifen* erhalten: diese sind durch *dick* ausgezogene, eventuell *dick* gestrichelte Pfeile (*arabische* Ziffern) an-

---

* Dieser wurde (vgl. § 13) in den verschiedenen Figuren so gewählt, daß die Länge der korrespondierenden Lauestreifen im großen und ganzen der auf den tatsächlichen Aufnahmen sichtbaren entsprach.

** Die *gestrichelten* Pfeile beziehen sich auf „verbotene" Gleitsysteme und werden erst in § 16 näher betrachtet.

gegeben. Die *größeren offenen* Kreise (○), wovon sie ausgehen, entsprechen dabei den Lagen der korrespondierenden Flächenpole ○, eventuell □ und geben die Stellen an, wo Laueflecken auftreten würden, falls die Stauchung des Einkristalls *nur* von einer Drehung des Gitters, ohne jegliche „Krümmung" der Gleitlamellen, begleitet war.

§ 13. Einige allgemeine Bemerkungen über die Genauigkeit usw. der Konstruktionsfiguren 15b, 16b, 17b. Bei dem Vergleich der Konstruktionsfiguren 15b, 16b, 17b mit den ihnen entsprechenden Laueaufnahmen (Fig. 8b, 8d, 11e) wird sich zeigen, daß die „theoretischen" und die korrespondierenden „experimentellen" Lauestreifen im großen und ganzen einander ähnlich sind, daß jedoch bezüglich Anfangspunkt, Länge und Richtung der einzelnen Streifen auch Unterschiede vorliegen.

Einerseits kann dies eine Folge hiervon sein, daß möglicherweise die Richtung der Primärstrahlung nicht bei allen Aufnahmen genau senkrecht zu der Scheibchenoberfläche war (wie bei der Konstruktion der „theoretischen" Lauestreifen vorausgesetzt wurde): eine relativ geringe Änderung (von 1 bis 2°) in der Primärstrahlrichtung hat für Laueflecken, die einige Zentimeter vom Zentralfleck entfernt liegen, schon einen Lagenunterschied auf den Aufnahmen von einigen Millimetern zur Folge. Andererseits werden Länge und Anfangs- (evt. End-) Punkt der Streifen von der spektralen Intensitätsverteilung im auffallenden Röntgenlicht im Zusammenhang mit dem Gitterabstand, der Lage und (bei gegebener Expositionszeit) dem Reflexionsvermögen der individuellen Gitterebenen bestimmt: diese Bedingungen sind im allgemeinen stark verschieden*.

Schließlich wird es in Fällen, wo mehrfache Gleitung stattgefunden hat, und wo zufolge der Betätigung von zwei Lamellenkrümmungsachsen das Auftreten von „doppelten" Lauestreifen erwartet werden kann [siehe z. B. Fleck (1) in Fig. 17b], sehr gut möglich sein, daß die korrespondierenden Streifen auf der *Aufnahme „einfach"* erscheinen (wie in dem erwähnten Beispiel auch tatsächlich der Fall ist: siehe Aufnahme Fig. 11e), erstens als Folge der individuellen Breite der einzelnen Lauestreifen (bedingt durch Primärstrahldivergenz usw.), zweitens in Anbetracht der in § 7 schon erwähnten Möglichkeit, daß es Gitterstellen an den Grenzen der Gleitlamellen gibt, welche sukzessiv um beide Achsen A_{Kr} „gekrümmt" sind,

* Die in den Konstruktionsfiguren 15b, 16b, 17b benutzten „Krümmungswinkel" von im Mittel 10° (genaue Angaben in § 14) um die Achsen A_{Kr} wurden dann auch nur gewählt, um einigermaßen eine Übereinstimmung in der *mittleren* Länge einer Anzahl der „theoretischen" und der „experimentellen" Streifen zu erreichen.

und also zu einem „resultierenden" Lauestreifen Anlaß geben werden. Nur im Falle, daß die beiden individuellen Lauestreifen bedeutend in Richtung verschieden sind, kann erwartet werden, daß sie beide auf der Aufnahme getrennt sichtbar sein werden.

Aus obengenannten Gründen ist es wohl ohne weiteres deutlich, daß höchstens eine qualitative Übereinstimmung* zwischen dem Aussehen der theoretischen und der experimentellen Lauediagramme erwartet werden kann. Wie sich jedoch im folgenden zeigen wird, genügt diese, um festzustellen, daß die Gitterstreuung in den gestauchten Kristallscheibchen im großen und ganzen diejenige sein muß, wie nach dem in § 5 bis 7 entwickelten Bilde zu erwarten ist; denn jede der betrachteten Aufnahmen weist einzelne Merkmale auf, welche nur mit diesem Bilde ohne weiteres verständlich sind. Diese „charakteristischen" Merkmale werden im folgenden näher besprochen werden.

§ 14. Besprechung der einzelnen Laueaufnahme. Wie aus der Zusammenstellung in der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, ist die Konstruktion für zwei Stauchstadien des Kristalls *A* und für eines des Kristalls *B* durchgeführt. Diese Stadien wurden so gewählt, daß die „Lamellenkrümmungen" studiert werden konnten bei *a) Betätigung einer einzigen Gleitkombination, b) gleich starker Betätigung von zwei Gleitkombinationen, c) ungleich starker Betätigung von zwei Gleitkombinationen.*

a) *Einfache Gleitung* (Kristall *A*, Fig. 15; Laueaufnahme Fig. 8b). Die theoretische Gitterlage im gestauchten Kristall [Kubuspole P, Q, R (□)] geht nach § 8 aus der Lage *vor* dem Stauchen [P_0, Q_0, R_0 (■)] hervor durch eine Drehung um 11° ($D_0 \rightarrow D'$ in Fig. 15a) um die Schnittlinie A_{Dr} (= : = : = :, Fig. 15b) der Gleitfläche g (1) mit der Projektionsebene (letztere ist parallel zur Scheibchenoberfläche und zum Film; die weiße

* Jeder Streifen hat selbstverständlich auf den Aufnahmen für eine bestimmte Lage der Achsen A_{Kr} eine bestimmte „Krümmung"; aber, wie aus den Aufnahmen und den Konstruktionsfiguren hervorgeht, ist diese, im Zusammenhang mit der Kürze und der individuellen Breite der Streifen, im allgemeinen zu gering, um hieraus *genaue* Schlüsse über eine eventuelle Übereinstimmung zwischen „theoretischen" und „experimentellen" Streifen abzuleiten.

Die qualitative Übereinstimmung in *Richtung* der einzelnen Streifen, insbesondere, daß sowohl die Mehrzahl der theoretischen wie der experimentellen ungefähr radial verlaufen, sagt über die Richtigkeit der angenommenen Lamellenkrümmungsachsen A_{Kr} nicht viel aus. Denn dieser Umstand kann, wie aus den von J. Leonhardt (ZS. f. Krist. **61**, 100, 1925) konstruierten Kurven (l. c. Fig. 1 u. 2) hervorgeht, für die Mehrzahl der Laueflecken erwartet werden bei *jeder* Achsenrichtung, welche, wie in den Fig. 15b, 16b, 17b, einen relativ kleinen Winkel ($<30°$) mit der Ebene des photographischen Films (= Projektionsebene) einschließt.

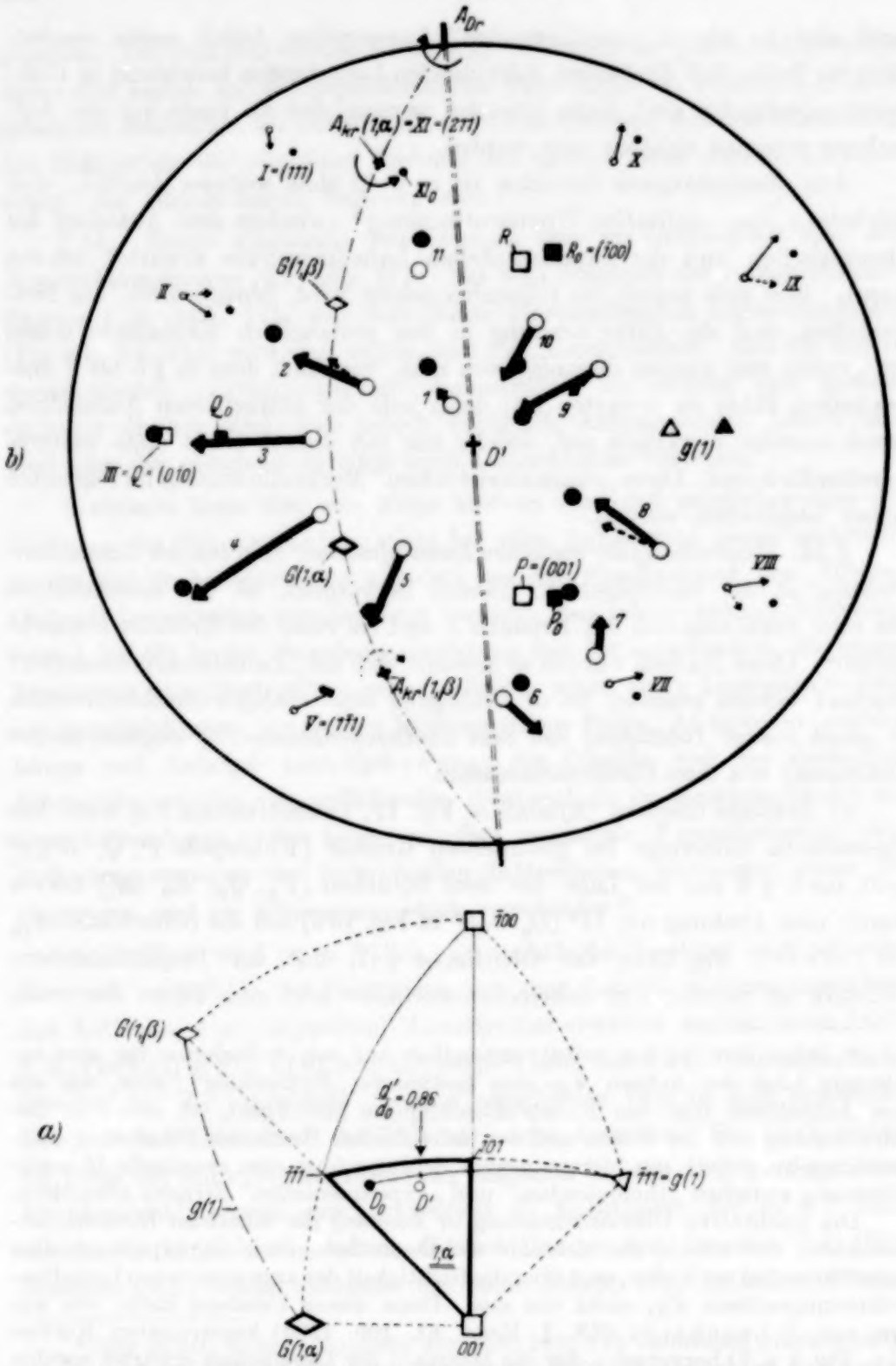


Fig. 15 a) (§ 11). Lagenänderung des Kristalls A beim Stauchen von $d/d_0 = 1$ auf $d/d_0 = 0{,}86$: theoretisch *einfache Gleitung* nach der Gleitkombination $(1, \alpha)$.
b) (§ 12 und 14 a). Konstruktion der Streifen, welche in der korrespondierenden Laueaufnahme (Fig. 8 b) auftreten zufolge der mit der Gleitung verknüpften örtlichen Krümmungen der Gleitlamellen.

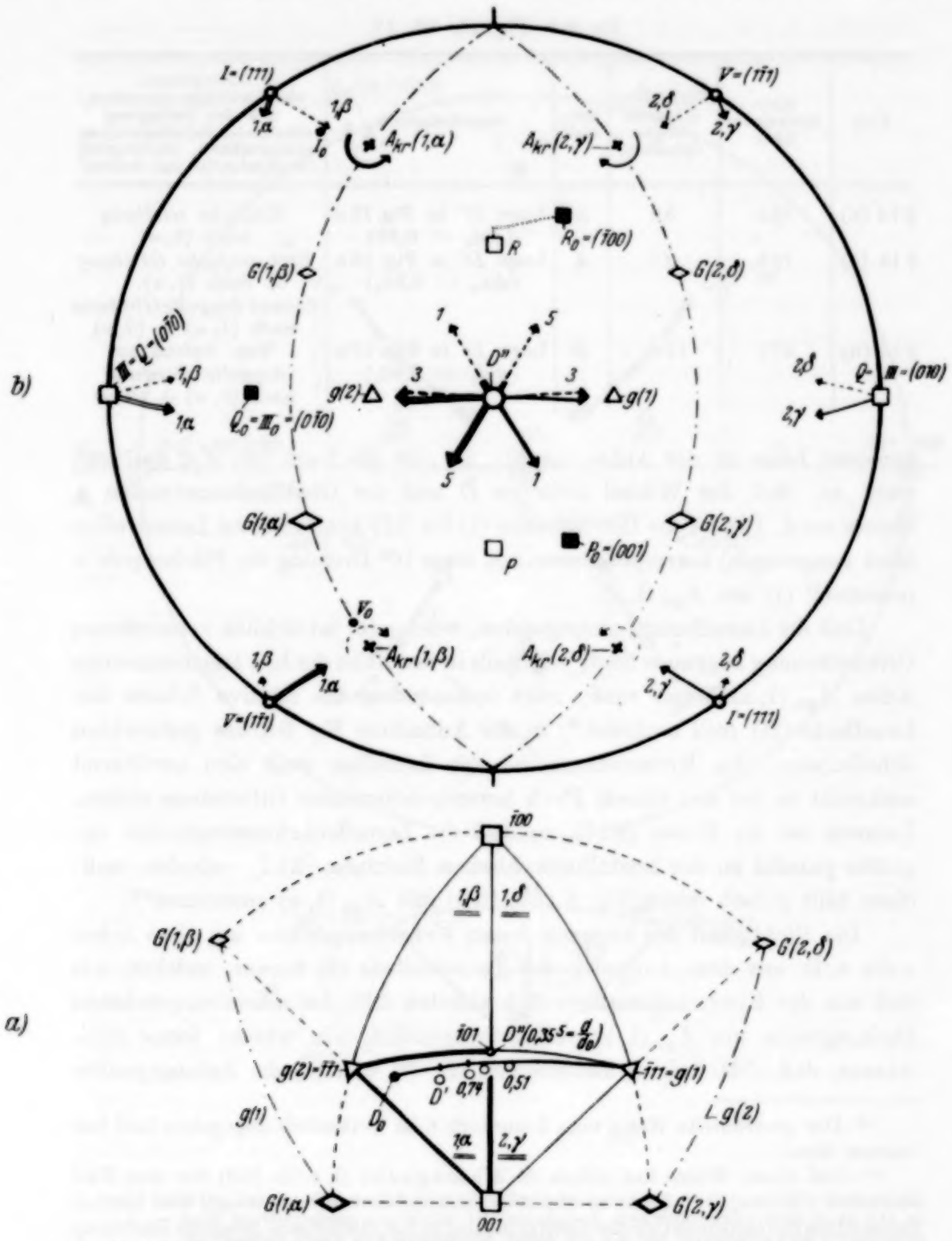


Fig. 16a) (§ 11). Lagenänderung des Kristalls *A* beim fortgesetzten Stauchen bis auf $d/d_0 = 0{,}35_5$: theoretisch *erst einfache Gleitung* nach $(1, \alpha)$, *später doppelte Gleitung* nach $(1, \alpha) + (2, \gamma)$*.
b) (§ 12 und 14c). Konstruktion der Lauestreifen in der Lauceaufnahme (Fig. 8d) des bis auf $d/d_0 = 0{,}35_5$ gestauchten Scheibchens.

* In dieser Figur muß für $(1, \delta)$ gelesen werden $(2, \delta)$.

Zu den Fig. 15, 16, 17.

Text	Konstruktionsfigur	Korrespondierende Laueaufnahme	Kristall	Stauchstadium	Gleitsysteme, nach welchen *theoretisch*, d. h. der Bedingung maximaler Schubspannung entsprechend, Gleitung(en) stattgefunden hat (haben)
§ 14 (a)	15b	8b	*A*	Lage D' in Fig. 15a ($d/d_0 = 0{,}86$)	*Einfache Gleitung* nach $(1, \alpha)$
§ 14 (c)	16b	8d	*A*	Lage D'' in Fig. 16a ($d/d_0 = 0{,}35_5$)	Erst *einfache Gleitung* nach $(1, \alpha)$, danach *doppelte Gleitung* nach $(1, \alpha) + (2, \gamma)$
§ 14 (b)	17b	11e	*B*	Lage D' in Fig. 17a ($d/d_0 = 0{,}40_5$)	Vom Anfang an *doppelte Gleitung* nach $(1, \alpha) + (2, \gamma)$

gezogene Linie in der Aufnahme Fig. 8a gibt die Lage von A_{Dr} an), und zwar so, daß der Winkel zwischen D und der Gleitflächennormalen ▲ kleiner wird. Die für die Gitterebenen (1) bis (11) konstruierten Lauestreifen (*dick* ausgezogen) korrespondieren mit einer 10°-Drehung der Flächenpole ○ (eventuell □) um $A_{Kr}(1, \alpha)$.

Daß die Lamellenkrümmungsachse, welche der tatsächlich vorhandenen Gitterstreuung zugrunde liegt, jedenfalls in der Nähe der hier angenommenen Achse $A_{Kr}(1, \alpha)$ liegen muß, zeigt insbesondere die relative Schärfe des Laueflecks (11) (*voll* umkreist*) in der Aufnahme Fig. 8b des gestauchten Scheibchens: die Krümmungsachse der Lamellen muß also annähernd senkrecht zu der mit diesem Fleck korrespondierenden Gitterebene stehen. Letztere ist die Ebene (211), so daß die Lamellenkrümmungsachse ungefähr parallel zu der kristallographischen Richtung [211] verlaufen muß: diese fällt jedoch (siehe Fig. 5 und 15b) mit $A_{Kr}(1, \alpha)$ zusammen**.

Die Richtigkeit des angenommenen *Krümmungssinnes* um diese Achse geht z. B. aus dem Auftreten des Lauestreifens (8) hervor, welcher, wie sich aus der Konstruktionsfigur 15b ableiten läßt, bei einem umgekehrten Drehungssinn um $A_{Kr}(1, \alpha)$ völlig unbegreiflich sein würde; ferner auch daraus, daß z. B. für die Laueflecken (2), (3) und (9) die Anfangspunkte

* Der gestrichelte Kreis vom Laufleck 6 ist irrtümlich angegeben und hat keinen Sinn.

** Auf diese Weise hat schon K. Yamaguchi (l. c. S. 159) für den Fall einfacher Gleitung bei *Drehung* von Aluminiumeinkristallen gezeigt, daß hierbei tatsächlich die senkrecht zu der Gleitrichtung in der Gleitebene gelegene Richtung des Typus [211] als Lamellenkrümmungsachse fungiert. Daß der Laufleck (11) nicht *vollkommen* scharf geblieben ist, ist nicht zu verwundern, denn (siehe § 16) zweifellos haben auch „verbotene" Gleitungen einen Anteil an der Stauchdeformation genommen.

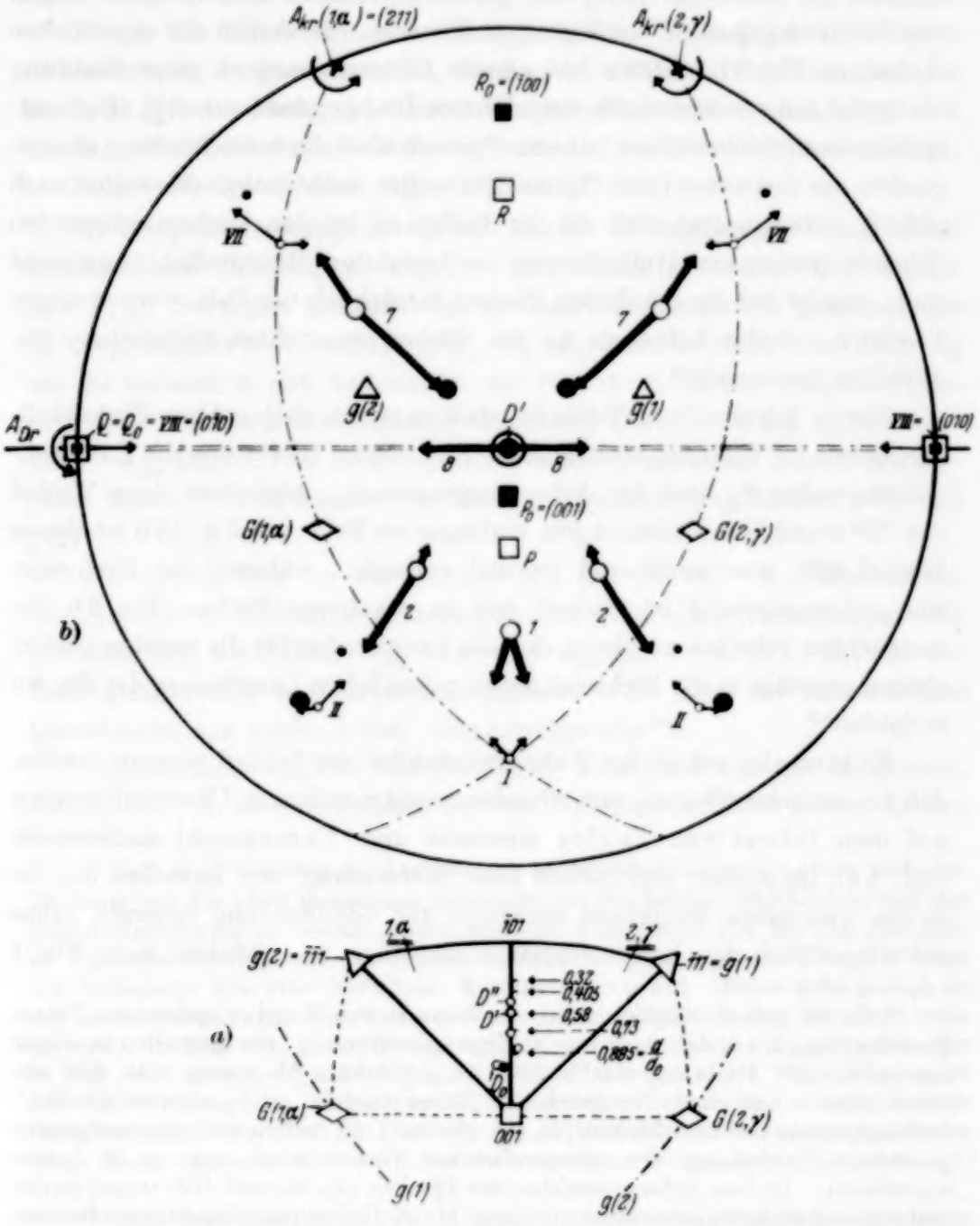


Fig. 17.

a) **(§ 11). Lagenänderung des Kristalls B beim Stauchen bis auf $d/d_0 = 0{,}32$: theoretisch, nach der Bedingung maximaler Schubspannung, *doppelte Gleitung* nach $(1, \alpha) + (2, \gamma)$. Die kleinen Pfeile und Querstriche geben die aus der Dickenabnahme berechneten theoretischen Lagen an.**

b) **(§ 12 und 14 b). Konstruktion der Lauestreifen in der Laueaufnahme (Fig. 11 e) des bis auf $d/d_0 = 0{,}40_5$ gestauchten Scheibchens.**

der „theoretischen" Streifen [welche in Fig. 15b mit *größeren* offenen Kreisen (○) bezeichnet sind] auf gleichem Abstand vom Zentrum liegen wie die Anfangspunkte der korrespondierenden Streifen in der eigentlichen Aufnahme Fig. 8b. Hätte bedeutende Gitterstreuung in einer Richtung stattgefunden, welche einem *umgekehrten* Drehungssinn um A_{Kr} (1, α) entsprach, dann müßten diese Lauestreifen sich über die betrachteten Anfangspunkte hin fortsetzen [also (2) und (3) weiter nach innen, (9) weiter nach außen], vorausgesetzt, daß die für Reflexion bei den korrespondierenden Winkeln geeigneten Wellenlängen im benutzten Röntgenlicht anwesend sind: dies ist für die erwähnten Flecken tatsächlich der Fall, wie aus einem Vergleich mit der Aufnahme 8c des stärker gestauchten Scheibchens unmittelbar hervorgeht*.

Die in § 8 erwähnte Tatsache, daß in einem gestauchten Einkristallscheibchen bei Gleitung entlang einer bestimmten Gleitebene die Lamellendrehungsachse A_{Dr} und die -krümmungsachse A_{Kr} höchstens einen Winkel von 30° einschließen können (im vorliegenden Falle der Fig. 15b ist dieser Winkel 23°), also annähernd parallel verlaufen, während ihr Drehungssinn entgegengesetzt ist, äußert sich in der Laueaufnahme Fig. 8b des gestauchten Scheibchens hierin, daß die Lauestreifen für die meisten Gitterebenen ungefähr in die Richtung der ursprünglichen Laueflecken der Fig. 8a verlaufen**.

Es kann also mit großer Wahrscheinlichkeit der Schluß gezogen werden, daß bei *einfacher* Gleitung von Aluminiumeinkristallen, in Übereinstimmung mit dem Befund von Taylor einerseits und Yamaguchi andererseits (vgl. § 5), im großen und ganzen eine „Krümmung" der Lamellen um die in der wirksamen Gleitebene senkrecht zur Gleitrichtung liegende Achse auftritt, wobei der Krümmungssinn derjenige ist, welcher nach Fig. 1

---

* Es ist jedoch möglich (und wurde auch von Taylor gefunden: Trans. Faraday Soc., l. c.), daß doch eine geringe „Krümmung" der Lamellen in dieser „umgekehrten" Richtung stattfindet. In Aufnahme 8b würde man dies ableiten können aus einem Vergleich der „theoretischen" und „experimentellen" Anfangspunkte der Laueflecken (4), (5), (6) und (10), welche mit einer entgegengesetzten Krümmung der entsprechenden Gitterebenen von $\pm 2^0$ korrespondieren. In den Anfangspunkten der Flecken (4), (6) und (10) treten in der Aufnahme gerade die „charakteristischen" Mo-*K*-Reflexionen der entsprechenden Gitterebenen auf, welche zufolge ihrer großen Intensität die Anwesenheit von schon relativ wenig „umgekehrt" gekrümmten Gitterteilen verraten könnten. Die Möglichkeit besteht jedoch auch, daß „verbotene" Gleitungen hier eine Rolle spielen.

** Es hängt von der Lage eines Flächenpols bezüglich der Achsen A_{Dr} und A_{Kr} ab, inwiefern dies zutrifft; so verläuft bei Fleck (6) z. B. der Lauestreifen nicht auf den ursprünglichen Fleck zu.

bei Gleitung über beschränkte Gebiete der Gleitflächen an den Grenzen dieser Gebiete zu erwarten ist.

Bevor die bei fortgesetzter Stauchung des Kristalls *A* auftretende Gitterstreuung besprochen wird, wird jetzt erst die Gitterstreuung des Kristalls *B* betrachtet, weil hierbei deutlich illustriert werden kann, daß bei doppelter Gleitung „Krümmung" um die mit jeder wirksamen Gleitrichtung verknüpfte Achse A_{Kr} stattfindet.

b) *Doppelte Gleitung bei gleich starker Betätigung der zwei Gleitkombinationen* (Kristall *B*, Fig. 17, Laueaufnahme 11e). Die Kuboslage P, Q, R (□) der Lamellen im gestauchten Scheibchen geht aus der im ursprünglichen Kristall [P_0, Q_0, R_0 (■)] hervor durch eine Drehung um die (sowohl in den Aufnahmen der Fig. 11 wie in der Konstruktionsfigur 17b horizontal verlaufende) Richtung [010]. Diese „Drehungsachse" A_{Dr} liegt in der Scheibchenoberfläche symmetrisch zu den Schnittlinien dieser Oberfläche mit den beiden wirksamen Gleitflächen g (1) und g (2)*.

Die in Fig. 17b für die Flecken (1), (2), (7) und (8) konstruierten „theoretischen" Lauestreifen korrespondieren mit einer „Krümmung" der Lamellen um die Achsen $A_{Kr}(1, \alpha)$ und $A_{Dr}(2, \gamma)$ von 10°. Zufolge der Betätigung zweier Lamellenkrümmungsachsen ist jeder der konstruierten Lauestreifen aus zwei „Ästen" zusammengesetzt**.

Eine Betrachtung der Lauestreifen (8) kann jetzt sehr gut illustrieren, daß tatsächlich sowohl Krümmung der Lamellen um diese *beiden* Achsen

---

* Daß diese *Drehung* der Lamellen in Wirklichkeit aus einer abwechselnden Drehung um die oben genannten Schnittlinien der beiden Gleitflächen mit der Scheibchenoberfläche besteht, illustrieren die Aufnahmen 10a bis 10d deutlich: in Übereinstimmung mit der symmetrischen Ausgangslage des Kristalls weist die Aufnahme 10a eine (vertikale) Symmetrielinie auf. Diese geht jedoch in den ersten Stadien der Stauchung verloren (Aufnahmen 10b und 10c), und zwar ist dabei in Fig. 10b die „Abweichung" der symmetrischen Lage gerade der in Fig. 10c „entgegengesetzt" [vgl. die Laueflecken (4) und (7)]. Dies weist auf Abwechslung des wirksamen Gleitsystems zwischen den entsprechenden Stauchstadien hin. Erst im Stadium der Aufnahme 10d ist die symmetrische Lage wieder erreicht und wird bei weiterer Stauchung (Aufnahme 10e, 10f) erhalten.

** Weil diese Äste in Fig. 17b entweder ungefähr in dieselbe Richtung oder in entgegengesetzte Richtung weisen, ist es im Zusammenhang mit dem in § 13 erwähnten nicht zu verwundern, daß die Lauestreifen in der Aufnahme 11e „einfach" auftreten. — Das Zurückbleiben der berechneten Lage der Lamellen bei der experimentell festgestellten (siehe Fig. 17a) weist auf die Mitwirkung von „verbotenen" Gleitungen hin, welche die z. B. beim Streifen (1) auftretende „Verlängerung" des Streifens über dessen theoretischen Anfangspunkt hinaus verursachen können.

stattgefunden hat. Diese Streifen stammen nämlich von der Kubusfläche Q [= (010)]. Diese Kubusfläche ist sowohl in der symmetrischen Ausgangslage des Kristalls, wie im gestauchten Kristall nach Drehung der Lamellen um die resultierende Drehungsachse A_{Dr} (welche senkrecht zu Q steht; sie ist in Fig. 17b angegeben als $=:=:=$) parallel zur einfallenden Röntgenstrahlung. Ihr „Lauefleck" (8) fällt also (vgl. das bei Fig. 14 Gesagte) immer mit dem Zentralfleck zusammen. Zufolge der Lamellenkrümmungen um die Achsen $A_{Kr}(1, \alpha)$ und $A_{Kr}(2, \gamma)$ muß jedoch (siehe die Konstruktion der Fig. 17b) eine Streuung dieser Kubusfläche auftreten, welche sich im Lauebild als zwei nahezu horizontal, aus dem Zentralfleck stammende Streifen kennbar machen muß. Diese sind in der Aufnahme 10e und vielleicht noch besser in 10f (bei dieser Aufnahme war der Kristall noch weiter gestaucht) deutlich sichtbar: insbesondere zeigen die Streifen in Aufnahme 10f an ihren Enden das Auftreten der Mo-K-Reflexion (020), wodurch sie eindeutig als herrührend von einer Streuung der *Kubusflächen* gekennzeichnet werden. Ihr Auftreten in den Aufnahmen des gestauchten Kristalls B macht es also sehr wahrscheinlich, daß die der Fig. 17b zugrunde gelegte Konstruktion im Wesen richtig ist und bei mehrfacher Gleitung eine Krümmung der Lamellen um die zu *jeder* Gleitrichtung senkrechte Achse A_{Kr} auftritt.

c) *Doppelte Gleitung* bei *ungleich starker* Betätigung von zwei Gleitkombinationen (Kristall A, Fig. 16; Laueaufnahme Fig. 8d). Beim Fortsetzen der Stauchung des Kristalls A über das Stadium D' der Fig. 15 hinaus drehen die Lamellen (siehe Fig. 15b) weiter um die Schnittlinie A_{Dr} von g (1) mit der Projektionsebene, bis D in Fig. 16a auf die Grenzlinie der Dreiecke $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$ gekommen ist und der Kubuspol $Q = (0\bar{1}0)$ in Fig. 16b auf dem Grundkreis liegt; danach findet eine Drehung um die senkrecht zu Q verlaufende Richtung [010] statt, bis nach Fig. 16a die [$\bar{1}$01]-Richtung ungefähr mit der Druckrichtung D'' zusammenfällt, also im Zentrum der Projektionsfigur 17b liegt und *das Gitter sich in der „Endlage" der Stauchdeformation, illustriert durch Fig. 6, vorfindet.* Die stattgefundene Lagenänderung wird in Fig. 17b beispielsweise für den Kubuspol R durch die gestrichelte Verbindungslinie von Anfangslage (■) und Endlage (□) illustriert.

Die Lauestreifen sind konstruiert für die ursprünglichen Flecken (1), (3) und (5), welche mit den Gitterebenen (111), (0$\bar{1}$0) und (1$\bar{1}$1) korrespondieren, und deren Pole I, III, V in Fig. 17b alle auf dem Grundkreis der Projektion liegen. Ihre „Laueflecken" liegen also im Zentralfleck der

Aufnahme (vgl. Fig. 14) und *die von ihnen ausgehenden Streifen gehen demzufolge vom Zentralfleck aus.* Die gezeichneten, *ausgezogenen* Streifen korrespondieren mit einer Drehung von $12^1/_2{}^0$ um die Lamellenkrümmungsachsen $A_{Kr}(1, \alpha)$ und $A_{Kr}(2, \gamma)$. Ausgehend von der Annahme, daß bei ungleich starker Betätigung zweier Gleitkombinationen die Lamellen am meisten gekrümmt sind um diejenige Krümmungsachse A_{Kr}, welche mit dem am meisten betätigten Gleitsystem korrespondiert, sind die dem Gleitsystem $(1, \alpha)$ entsprechenden Lauestreifen *dicker* ausgezogen als die $(2, \gamma)$ entsprechenden [in der *stereographischen* Projektion ist dieser Unterschied durch *Verdopplung* der Pfeile $(1, \alpha)$ angegeben, und sind alle Pfeile überdies bezeichnet mit $(1, \alpha)$ usw. entsprechend derjenigen Achse A_{Kr}, mit welcher sie korrespondieren].

Eine Betrachtung des Zentrums der Projektionsfigur 16b zeigt jetzt, daß mit jedem der drei (im Zentralfleck zusammenfallenden) Laueflecken (1), (3) und (5) ein *doppelter* Lauestreifen korrespondiert*, dessen zwei „Äste" praktisch diametral vom Zentralfleck ausgehen und ungleich intensiv sind [überdies für die Flecken (1) und (5) ungleich lang; dies hängt damit zusammen, daß in der stereographischen Projektion die Pfeile $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$ der Pole I und V sich ungleich weit vom Grundkreis entfernen].

Ein Vergleich der Aufnahme 8d mit den Streifen im Zentrum der Fig. 16b zeigt jetzt, daß der „theoretische" Intensitätsunterschied dem tatsächlich vorhandenen entspricht: insbesondere sind die „Kubus"-streifen (3) links und rechts vom Zentralfleck, welche mit den oben bei Kristall *B* besprochenen Streifen (8) korrespondieren, nicht wie bei Kristall *B* gleich intensiv, sondern der linke, welcher von der Gleitung nach $(1, \alpha)$ herrührt, ist stärker als der rechte, welcher mit der Gleitung nach $(2, \gamma)$ verknüpft ist**. Analoges gilt auch für die anderen Streifen: so ist der Streifen (5), links unten vom Zentralfleck, stärker als der Streifen (1), rechts unten***.

---

* Wie schon gesagt, beziehen sich die *gestrichelten* Pfeile auf verbotene Gleitungen; sie werden erst später in § 16 näher erörtert.

** Dies zeigt auch deutlich die Laueaufnahme Fig. 2 in Taylors und Farrens Arbeit [Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 16, 1927] des Kristalls 59,9, wobei auch vorwiegend Gleitung entlang *einem* Gleitsystem stattgefunden hat.

*** Dieser Intensitätsunterschied war auf der Originalaufnahme deutlicher zu erkennen. — Die Streifen (1) und (5) links und rechts *oben* vom Zentralfleck der Aufnahme 8d können, wie Fig. 16b zeigt, durch die „theoretischen" Gleitungen nicht genügend erklärt werden; sie werden durch die Teilnahme von „verbotenen" Gleitungen an der Stauchdeformation (*gestrichelten* Pfeile in Fig. 16b) verständlich: siehe § 16.

Zusammenfassend kann also aus der Analyse der Laueaufnahmen abgeleitet werden, daß in homogen gestauchten Aluminiumeinkristallscheibchen eine Gitterstreuung vorliegt, welche beschrieben werden kann als hervorgerufen von örtlichen Krümmungen der Gleitlamellen um in den Gleitebenen senkrecht zu den Gleitrichtungen gelegene Lamellenkrümmungsachsen. Für jede dieser Achsen sind dabei Krümmungssinn und Stärke der mit ihnen verknüpften „Teilstreuung" in Übereinstimmung mit dem in § 5 bis 7 entwickelten schematischen Bild*.

§ 15 u. 16. Einfluß von „verbotenen" Gleitungen auf die Gitterstreuung.

§ 15. Allgemeine Bemerkungen. Wie schon in § 11 hervorgehoben wurde, zeigt die Tatsache, daß die aus der Dickenabnahme der Scheibchen berechneten Lagen des Gitters von den experimentell aus den Drehaufnahmen bestimmten mehr oder weniger abweichen, insbesondere (siehe Fig. 17a) dabei *zurück*bleiben, daß andere, nach der Bedingung maximaler Schubspannung „verbotene" Gleitsysteme einen merkbaren Anteil an der Stauchdeformation genommen haben**.

Diese zusätzlichen Gleitsysteme hätten eigentlich bei der oben besprochenen Konstruktion der Lauestreifen berücksichtigt werden müssen.

---

* Nach Y. Fukami [Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ. (A) **12**, 261, 1929; (A) **13**, 229, 1930] findet sich in gepreßten Aluminiumeinkristallen bis nicht zu hohen Stauchgraden eine Gitterstreuung um diejenige [110]-, [111]- oder [112]-Richtung als Achse vor, welche den kleinsten Winkel mit der Scheibchenoberfläche einschließt oder, falls die Dickenabnahme 70% überschreitet, um die senkrecht zu der Scheibchenoberfläche stehende [110]-Richtung. Diesem Befund, bei dessen Feststellung die verschiedenen beanspruchten Gleitsysteme nicht in Einzelheiten betrachtet worden sind, kommt nach der vorliegenden Untersuchung bei möglichst vollkommen homogener Deformation keine *allgemeine* Bedeutung zu. *Annähernd* kann der Befund von Fukami unter Umständen jedoch wohl zutreffen, wie aus einem Vergleich mit den hier mitgeteilten Resultaten hervorgehen wird.

** Für diese Abweichung könnte jedoch auch die von den „theoretischen" Gleitungen hervorgerufene Gitterstreuung (Lamellenkrümmungen) teilweise verantwortlich gemacht werden (vgl. auch v. Göler u. Sachs, ZS. f. Phys. **55**, 594, 1929). Denn wie in § 8 auseinandergesetzt wurde, finden die Drehung der Lamellen im ganzen und die Krümmung von Gitterstellen an ihren Grenzen in *entgegengesetzter* Richtung statt. Demzufolge werden die Lagen der Interferenzen auf einer Drehaufnahme so verschoben werden, daß die aus ihnen berechnete Gitterlage bei dem theoretisch aus der Dickenabnahme berechneten ein wenig zurückbleibt. Daß jedoch nicht die ganze Abweichung hierauf zurückgeführt werden kann, kann aus dem Auftreten von mit den verbotenen Gleitsystemen korrespondierenden Gleitlinien abgeleitet werden: vgl. K. Yamaguchi l. c. S. 235.

Denn obgleich die mit diesen Gleitungen verknüpften Gitter*drehungen* im allgemeinen wohl zu klein sind, um die theoretische Gitterdrehung wesentlich zu beeinflussen, ist die Stärke der mit ihnen verknüpften *Krümmungen* der Lamellen (um die ihnen entsprechenden Achsen A_{Kr}) nach K. Yamaguchi* von der *Abgleitung* abhängig, und letztere kann bei einer gegebenen Dickenabnahme für ein verbotenes System sehr gut größer sein als für das theoretische**. Demzufolge ist es denkbar, daß die Gitterstreuung bedeutend von ihnen beeinflußt werden kann. Weil jedoch die Orientierungsbestimmung des Kristallgitters bezüglich der Druckrichtung im allgemeinen nicht genügend genau war, um aus den Abweichungen der theoretischen Lagenänderung die verbotenen Gleitsysteme exakt festzulegen, sind die Konstruktionen der Fig. 15b bis 17b im großen und ganzen ausgeführt, als ob nur die „theoretischen" Gleitsysteme wirksam gewesen wären.

§ 16. Einfluß von verbotenen Gleitungen auf die Gitterstreuung bei Kristall A. Eine Ausnahme wurde jedoch gemacht für eine bestimmte verbotene Gleitkombination bei Kristall *A*. Bei diesem Kristall verläuft nämlich die Druckrichtung (siehe Fig. 15a bis 16a) nahe an den Grenzen zwischen den Dreiecken $(1, \alpha)$ und $(1, \beta)$, so daß (siehe § 9) schon im ersten Stadium der Stauchung die Möglichkeit des Auftretens einer verbotenen Gleitung nach dem System $(1, \beta)$ auftritt, welche mit dem theoretischen System $(1, \alpha)$ die *Gleitebene* gemeinsam hat. Die (experimentell bestimmte) Lageänderung der Druckrichtung bezüglich des Gitters kann hierüber kein Anzeichen geben, denn wie in § 9 schon auseinandergesetzt wurde, werden sich die Gleitlamellen, unabhängig davon, ob in der Gleitebene $g(1)$ Gleitung entweder nur in der Richtung $G(1, \alpha)$ oder abwechselnd in den Richtungen $G(1, \alpha)$ und $G(1, \beta)$ stattgefunden hat, bei der Stauchung um die Schnittlinie von $g(1)$ mit der Scheibchenoberfläche drehen. Ebenso liegt im letzteren Stadium der Stauchung des Kristalls *A* (Fig. 16a), wo *theoretisch* doppelte Gleitung nach $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$ stattfindet, die Wahrscheinlichkeit

---

* Siehe § 5.

** Die Abgleitung s bei Stauchung wird für den Fall einfacher Gleitung gegeben durch $s = (\operatorname{cotg} \Theta' - \operatorname{cotg} \Theta_0)/\cos \eta$ (vgl. K. Yamaguchi, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **11**, 226, 1929), wo Θ_0 und Θ' = Winkel zwischen Druckrichtung und Gleitflächennormale vor und nach der Stauchung; η = Winkel zwischen Gleitrichtung und Projektion der Druckrichtung auf die Gleitfläche: siehe Fig. 4. Vergleicht man nun z. B. zwei Gleitsysteme, welche die *Gleitfläche* gemeinsam haben, und sich nur bezüglich der Gleit*richtung* unterscheiden, dann ist für eine gegebene Dickenabnahme der Wert des Zählers derselbe, unabhängig davon, ob die eine oder die andere Gleitrichtung wirksam ist. η ist jedoch für die „theoretische" Gleitrichtung immer kleiner als für eine „verbotene", also auch s.

vor, daß außer diesen beiden Gleitsystemen überdies die *beiden* verbotenen Systeme $(1, \beta)$ und $(2, \delta)$ wirksam gewesen sind, welche wiederum mit den theoretischen die Gleitflächen gemeinsam haben.

Um nachzuforschen, wie sich eine eventuelle Betätigung dieser Gleitkombinationen in den Laueaufnahmen äußern würde, sind in den Fig. 15b und 16b nebst den „theoretischen" auch die Lauestreifen konstruiert, welche zufolge der mit diesen Gleitungen verknüpften Lamellenkrümmungen erwartet werden können. In Fig. 15b, welche sich auf das erste Stadium D' bezieht, sind beispielsweise für drei Flächenpole (nämlich II, VIII und IX) die Lauestreifen konstruiert, welche mit einer Krümmung der Gleitlamellen um die Achse $A_{Kr}(1, \beta)$ korrespondieren, und als *gestrichelte* Pfeile gezeichnet (die gezeichneten Pfeile entsprechen einer „Krümmung" um $A_{Kr}(1, \beta)$ von nur 5^0). In Fig. 16b, welche sich auf das letzte Stadium der Stauchung bezieht, wo schon theoretisch doppelte Gleitung nach $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$ stattgefunden hat, sind für alle drei betrachteten Flächenpole (I, III und V) die Lauestreifen konstruiert, welche den *beiden* verbotenen Lamellenkrümmungsachsen $A_{Kr}(1, \beta)$ und $A_{Kr}(2, \delta)$ entsprechen (auch diese sind gestrichelt gezeichnet; sie korrespondieren, ebenso wie die vollgezogenen theoretischen Streifen, mit einer „Krümmung" um die genannten Achsen von $12^1/_2{}^0$).

Es zeigt sich jetzt, daß die verbotenen Streifen in Fig. 15b annähernd in die Richtung der theoretischen fallen; deshalb werden sie, im Zusammenhang mit dem in § 13 Gesagten, nur einen geringen Einfluß auf die „Richtung" der wirklichen Lauestreifen ausüben können; und zwar, wie aus Fig. 15b hervorgeht, in dem Sinne, daß die aus theoretischen und verbotenen Ästen „zusammengestellten" Streifen noch *genauer* in die Richtung der ursprünglichen Laueflecken weisen als die theoretischen (ausgezogen)*.

Obgleich ein genauer Vergleich der konstruierten mit den wirklichen Lauestreifen ausgewiesen hat, daß letztere tatsächlich für verschiedene Flecken besser in Richtung korrespondierten mit den so „zusammengesetzten" Streifen als mit den „theoretischen", ist ein unzweideutiger Beweis, daß eine verbotene Gleitung der oben besprochenen Art bei der Stauchung des Kristalls A eine Rolle gespielt hat, aus Fig. 15b und Aufnahme 8b nicht gut abzuleiten. Dies ist jedoch wohl der Fall bei Fig. 16b. Hier haben die „verbotenen" Lamellenkrümmungen um die Achsen $A_{Kr}(1, \beta)$ und $A_{Kr}(2, \delta)$ das Auftreten der Lauestreifen links und rechts *oben* vom Zentralfleck zur Folge, welche auch in der wirklichen Aufnahme Fig. 8d

* Dies hängt damit zusammen, daß die beiden Achsen $A_{Kr}(1, \alpha)$ und $A_{Kr}(1, \beta)$ an beiden Seiten der Lamellendrehungsachse A_{Dr} liegen.

auftreten, und aus Lamellenkrümmungen um die theoretischen Achsen $A_{Kr}(1, \alpha)$ und $A_{Kr}(2, \gamma)$ allein nicht genügend erklärt werden können*.

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß bei der fortgesetzten Stauchung des Kristalls A außer nach den theoretischen Gleitkombinationen $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$ auch Gleitung nach den verbotenen Gleitkombinationen $(1, \beta)$ und $(2, \delta)$ stattgefunden hat**. Bei noch stärkerem Stauchen wird dies um so mehr der Fall sein, weil das Kristallgitter sich im Stadium D'' (Fig. 16a) schon annähernd in der in Fig. 6 illustrierten Endlage der Stauchdeformation vorfindet. Tatsächlich zeigt (siehe § 23) ein Vergleich der Laueaufnahme Fig. 21a eines bis auf $d/d_0 = 0{,}12_5$ gestauchten Scheibchens des Kristalls A, mit der Konstruktionsfigur 16b, daß die in diesem Scheibchen anwesende Gitterstreuung nur erklärt werden kann, wenn Lamellenkrümmungen um alle vier Achsen A_{Kr} in beträchtlichem Maße angenommen werden***.

§ 17. Stärke der Gitterstreuung („Lamellenkrümmungen"). Während eine nähere Betrachtung der auf den Laueaufnahmen sichtbaren Interferenzstreifen den Zusammenhang zwischen der bei homogener Stauchung auftretenden Gitterstreuung und der Lage der *eigentlichen* Gleitlamellen (wie diese aus monochromatischen Drehaufnahmen abgeleitet werden kann), klargelegt hat, sind diese Aufnahmen jedoch ohne weiteres nicht geeignet, um die *Stärke* der Lamellenkrümmungen einwandfrei festzustellen. Denn die *Längen* der einzelnen Streifen, aus welchen sie im Zusammenhang mit deren Lage auf den Aufnahmen abgeleitet werden könnte, sind, wie schon in § 13 erwähnt wurde, von verschiedenen Faktoren, insbesondere dem zur Verfügung stehenden Wellenlängengebiet der Primärstrahlung, abhängig. Demzufolge ist die ihnen entsprechende „Lagenstreuung" nicht für alle Streifen dieselbe.

Es wurden deswegen für einen bestimmten Fall, nämlich das bis auf $d/d_0 = 0{,}35_5$ gestauchte Scheibchen des Kristalls A (Lage D'' der Fig. 16;

---

* Die verbotenen Äste der Lauestreifen (5) und (1), welche links und rechts *unten* vom Zentralfleck verlaufen müssen, fallen mit den theoretischen zusammen und konnten deshalb nicht für sich gezeichnet werden. — Für Fleck (3) sind sie wohl noch gezeichnet, fallen hier jedoch auch auf den Aufnahmen praktisch (als Folge der „Breite" der individuellen Streifen) mit den theoretischen zusammen.

** Ähnliches wurde auch von Taylor und Farren [Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 34, 1927] aus ihren Distorsionsmessungen abgeleitet.

*** Die Tatsache, daß in Fig. 15a D' nicht genau auf dem Großkreis liegt, welcher D_0 mit dem Gleitflächenpol $(\bar{1}11)$ verbindet, bedeutet (vgl. § 9), daß bei der Stauchdeformation des Kristalls A auch verbotene Gleitungen stattgefunden haben, wobei eine zweite Gleit*fläche* eine Rolle gespielt hat. Diese wurden bei der Konstruktion der Lauestreifen nicht weiter berücksichtigt.

Laueaufnahme Fig. 8d) die Streuung der Kubusebenen auf analoge Weise, wie dies von Yamaguchi in seiner schon in § 5 erwähnten Untersuchung* ausgeführt wurde, mittels einer Anzahl relativ zum Primärstrahl jedesmal um 5° verschieden orientierten Laueaufnahmen erschöpfend festgelegt: dabei wurde das Auftreten der Mo-K-(200)-Reflexion [diese ist z. B. in der Aufnahme Fig. 8d links und rechts vom Zentralfleck in den Interferenzstreifen (3) sichtbar] als Kriterium betrachtet für die Anwesenheit von Kubusflächen in der jeder Aufnahme entsprechenden Lage.

Die Resultate dieser Bestimmung sind in Fig. 18a in stereographischer Projektion wiedergegeben: die umgrenzten Gebiete geben die Streuungen der theoretischen (aus den Drehaufnahmen abgeleiteten) Lagen (□) der Kubuspole P, Q und R im gestauchten Kristall an, wobei die „intensivsten" Gebiete schraffiert gekennzeichnet sind [P, Q und R und die ursprünglichen Kubuspollagen P_0, Q_0 und R_0 (■) korrespondieren mit denen der Fig. 16b]. Die Pfeile $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$ (siehe § 19, wo die Einzelheiten dieser Konstruktionsfigur ausführlich besprochen werden) geben die Pollagen an, welche P, Q und R zufolge einer Gitterkrümmung um die Achsen A_{Kr} $(1, \alpha)$ bzw. A_{Kr} $(2, \gamma)$ (vgl. für ihre Lagen Fig. 16b) einnehmen würden; dabei geben die kleinen Querstriche Drehungsbeträge von je 10° an.

Die Figur zeigt also, daß die röntgenographisch wahrnehmbare Streuung der Pollagen der Kubuspole mit einer „Lamellenkrümmung" um diese Achsen von rund 10 bis 20° korrespondiert. Für größere Krümmungswinkel war die Intensität der (200)-Reflexionen auf den Aufnahmen beträchtlich schwächer, für Winkel über 20° im großen und ganzen überhaupt nicht mehr wahrnehmbar (auch sehr lange Expositionszeiten ließen keine wesentlich größere Streuung erkennen). Diese Krümmungsstärke ist also von derselben Größenordnung wie die von Yamaguchi gefundene. Gitterteile, welche einer Lamellenkrümmung von beträchtlich über 20° entsprechen, liegen anscheinend nicht oder jedenfalls nur mit sehr geringer Intensität vor**.

---

* K. Yamaguchi, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **11**, 151, 1929.

** Die Streuungsgebiete lassen die mit jeder individuellen Lamellenkrümmungsachse verknüpfte „Teilstreuung" nicht jede für sich erkennen, doch bilden sie eine *Gesamtstreuung* für jeden Kubuspol. In Anbetracht der Tatsache, daß verschiedene Gleitsysteme wirksam gewesen sind (auch „verbotene", siehe § 16), hängt dies wohl zusammen mit der in § 7 erwähnten Möglichkeit des Auftretens von Gitterstellen an den Grenzen der Gleitlamellen, welche *sukzessiv* um verschiedene Achsen A_{Kr} „gekrümmt" sind. — Abgesehen hiervon war auch die nicht vollkommene Parallelität des Primärstrahlbündels (Öffnungswinkel ± 4°) Ursache, daß Einzelheiten der Intensitätsverteilung in der Streuung nur mangelhaft festgestellt werden konnten; vgl. ferner § 24.

II B. Bestimmung und Analyse der Rekristallisationstexturen der gestauchten Einkristallscheibchen.

§ 18. Experimentelles. Für die Bestimmung der bei Rekristallisation der gestauchten Einkristallscheibchen auftretenden Lagen der Kristallite wurde für Kristall *A* das auf $d/d_0 = 0{,}35_5$ (Lage *D''* der Fig. 16; Laueaufnahme Fig. 8d) gestauchte, für Kristall *B* das auf $d/d_0 = 0{,}32$ (Lage *D''* in Fig. 17; Laueaufnahme Fig. 11f) gestauchte Scheibchen benutzt. Zu diesem Zwecke wurden beide Scheibchen durch Glühen bei 600° C während weniger Sekunden rekristallisiert. Die Laueaufnahmen (bei senkrechter Durchstrahlung) der *rekristallisierten* Scheibchen sind in der Fig. 10a für Kristall *A* und Fig. 13a für Kristall *B* reproduziert. *Aus diesen Rekristallisationsaufnahmen geht schon hervor, daß in beiden Scheibchen die neuen Kristallite nicht regellos orientiert sind*: insbesondere fällt der symmetrische Charakter der Aufnahme 13a des Kristalls *B* auf, welcher unzweifelhaft mit der symmetrischen Ausgangslage des ursprünglichen Kristalls, wodurch zwei Gleitsysteme einen *gleichen* Anteil an der Deformation genommen haben, zusammenhängt. Ein Vergleich mit den korrespondierenden Laueaufnahmen Fig. 8d bzw. 11f der Scheibchen *vor* der Rekristallisation zeigt überdies schon deutlich, daß *die neuen Lagen der Kristallite andere sind als die, welche die Gitterstreuung der „Stauchtextur" bilden.*

Trotz des ziemlich großen Stauchgrades ist zufolge der äußeren Homogenität der Deformation die Verfestigung offenbar nicht genügend groß gewesen, um so viele und kleine Kriställchen zu erzeugen, daß „monochromatische" Aufnahmen mit Teilstücken von Debye-Scherrer-Kreisen entstanden. Wohl war dies der Fall auf Dreh- und Schwenkaufnahmen, wie die Aufnahmen Fig. 10b (Kristall *A*) und Fig. 13b (Kristall *B*) zeigen: die Scheibchen wurden hierbei um eine in ihrer Oberfläche liegende Richtung (der vertikalen Richtung in den Aufnahmen entsprechend) um einen bestimmten Winkel hin und her geschwenkt bzw. vollständig gedreht.

Mit Hilfe einer vollständigen (mit Kontrollaufnahmen $\pm$ 24 Aufnahmen umfassenden Reihe derartiger 10°-Schwenkaufnahmen wurden jetzt die Kristallitlagen in den beiden rekristallisierten Scheibchen erschöpfend festgelegt; es wurden dazu die auf den Aufnahmen sichtbaren Teilstücke von (200)-Reflexionskreisen in stereographischer Projektion wiedergegeben*, unter Berücksichtigung von deutlichen Intensitätsunterschieden.

* Zufolge der Tatsache, daß die auszuwertenden Aufnahmen *Schwenk*aufnahmen sind, korrespondiert mit jedem Teilstück eines (200)-Kreises ein 10° breites Gebiet in der stereographischen Projektion: hierdurch entsteht eine Ungenauigkeit in der Feststellung der Polgebiete, welche nicht auftritt, wenn

§ 19 bis 21. Analyse der Rekristallisationstexturen.

§ 19. Erklärung der Fig. 18 und 19. Die Resultate dieser Orientierungsbestimmung, also die Lagen der Kubusflächenpole in den rekristallisierten Scheibchen, sind wiedergegeben in den Fig. 18c und d für Kristall *A*, und 19c und d für Kristall *B*. Wegen der komplizierten Verteilung der gefundenen Lagen über die Projektionskugel wurde das Resultat für jedes Scheibchen in *zwei* Figuren untergebracht, wobei in den einen (18c und 19c) nur die weitaus am dichtesten belegten Gebiete als vollkommen schwarz oder *stark* schraffiert, und in den anderen (18d und 19d) die bedeutend weniger dicht belegten durch eine *leichtere* Schraffierung besonders gekennzeichnet wurden (Unterschiede von vollkommen schwarz bis leicht schraffiert korrespondieren dabei mit aus den Aufnahmen mit Sicherheit abzuleitenden Unterschieden in der Belegungsdichte). Die *umstrichelten* Gebiete sind nur sehr schwach oder zweifelhaft belegt. (Die umgrenzten, teilweise schraffierten Gebiete in Fig. 18a wurden schon in § 17 besprochen: sie geben die *Gitterstreuung* im gestauchten Scheibchen des Kristalls *A vor* der Rekristallisation an.)

Auf Grund der in § 6 ausgesprochenen Vermutung, daß die lokalen Krümmungen der Gleitlamellen einen „orientierten" Spannungszustand hervorrufen, welcher für Keimbildung geeignete Gitterstellen im deformierten Kristall schafft, wurde versucht, ob die Lagen der neuen Kristallite aus der Gitterlage der eigentlichen Lamellen im gestauchten, nicht geglühten Kristall hervorgingen durch Drehungen um dieselben senkrecht zu den wirksamen Gleitrichtungen verlaufenden Lamellenkrümmungsachsen, welche auch die „Gitterstreuung" vor der Rekristallisation festlegen.

Zu diesem Zwecke wurden die in den Fig. 18 bis 19 gezeichneten Pfeile konstruiert. Sie geben (vgl. Fig. 18 und 19, a und b) die Lagen an, welche die Kubuspole *P*, *Q* und *R* (□) der gestauchten, nichtrekristallisierten Kristalle bei Drehung um die Lamellenkrümmungsachsen A_{Kr}, welche in den Gleitebenen senkrecht zu den Gleitrichtungen liegen, durchlaufen, wenn wie früher der Drehungssinn für jede Achse korrespondiert mit dem der Fig. 1. Die Bezeichnung der Figuren ist der der Fig. 16 und 17 analog:

---

monochromatische orientierte *Laue*aufnahmen benutzt werden können (vgl. W. G. Burgers u. J. C. M. Basart, ZS. f. Phys. **54**, 74, 1929; W. E. Schmid, ebenda **56**, 740, 1929). Bei der großen Anzahl Aufnahmen, welche ausgewertet wurden, konnten jedoch die Polgebiete sehr gut angegeben werden; die Begrenzungskurven sind so gezeichnet, daß sie die 10^0-Gebiete so genau wie möglich umschließen (auf die Wiedergabe der einzelnen Gebiete wurde verzichtet). Auf die *Einzelheiten* ihrer Gestalt darf natürlich kein besonderer Wert gelegt werden.

P_0, Q_0 und R_0 (■) sind die Lagen der Kubuspole *vor* dem Stauchen, P, Q und R (□) die entsprechenden Lagen *nach* Stauchung bis auf das Stadium D'' der Fig. 16a bzw. 17a; die Lagen der wirksam gewesenen Gleitebenen $g(1)$ und $g(2)$ in diesem Stadium sind angegeben als — · — · —, ihre Flächenpole als △; Gleitrichtungen G sind angedeutet mit ◊, Krümmungsachsen A_{Kr} mit ⊕. Die Indizes $(1, \alpha)$; $(1, \beta)$; $(2, \gamma)$; $(2, \delta)$ beziehen sich auf die Gleitsysteme der Fig. 5*.

In den Fig. 18a und 19a sind nur die Pfeilrichtungen konstruiert, welche mit den „theoretisch" nach der Bedingung maximaler Schubspannung wirksam gewesenen Gleitsystemen korrespondieren, also (siehe die Tabelle auf S. 638) für beide Kristalle die Pfeilrichtungen $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$. Weil jedoch bei Kristall A eine ungleich starke Betätigung beider Gleitsysteme stattgefunden hat, während bei B beide Systeme vom Anfang der Deformation an wirksam gewesen sind, sind im ersten Falle (Fig. 18a) die Pfeilrichtungen *verschieden* gezeichnet, und zwar die Pfeile $(1, \alpha)$ (welche dem am meisten betätigten Gleitsystem entsprechen) *dick* ausgezogen, die Pfeile $(2, \gamma)$ *dünn* ausgezogen; dagegen sind für Kristall B (Fig. 19a) alle gleich gezeichnet. Die kleinen Querstriche auf den Pfeilen entsprechen Drehungsbeträgen von je 10°; die Enden der Pfeile korrespondieren also mit einer Gesamtdrehung um die Lamellenkrümmungsachsen A_{Kr} von 60° in Fig. 18a und von 50° in Fig. 19a. Die gestrichelten Pfeile geben einen Eindruck der Lagen, welche durch *sukzessive* Drehungen um $A_{Kr}(1, \alpha)$ und $A_{Kr}(2, \gamma)$ erzeugt werden. Die Endpunkte dieser Pfeile entsprechen in Fig. 18a sukzessiven Drehungen von 50° um $A_{Kr}(1, \alpha)$ und 30° um $A_{Kr}(2, \gamma)$ (oder umgekehrt), in Fig. 19a von 40 und 30°.

Die Pfeilrichtungen in den Fig. 18b und 19b beziehen sich auf „verbotene" Gleitungen und werden in § 21 näher besprochen.

§ 20. Die dichtestbelegten Gebiete in der Rekristallisationstextur sind mit den „theoretischen" Gleitungen verknüpft. Aus den Fig. 18c und 19c geht jetzt hervor, daß *die Pfeilrichtungen $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$ in der Rekristallisationstextur durch die Gebiete laufen, welche weitaus am dichtesten mit Kubuspolen belegt sind.* Dabei muß bemerkt werden, daß die *gezogenen* Pfeile, welche also mit Drehungen um *entweder* $A_{Kr}(1, \alpha)$ oder $A_{Kr}(2, \gamma)$ korrespondieren, in verschiedenen Fällen nicht durch die Mitte der Gebiete gehen, jedoch dicht an den Grenzen verlaufen. Diese Abweichung von der Mitte, welche in korrespondierenden Gebieten bei Kristall A und B analog ist (vgl. z. B. die zu Kubuspol P gehörigen), läßt

* $G(1 + 2, \varepsilon)$ ist die *dritte* Gleitrichtung der Gleitflächen (1) und (2), welche diese gemeinsam haben: siehe die räumliche Darstellung der Fig. 6.

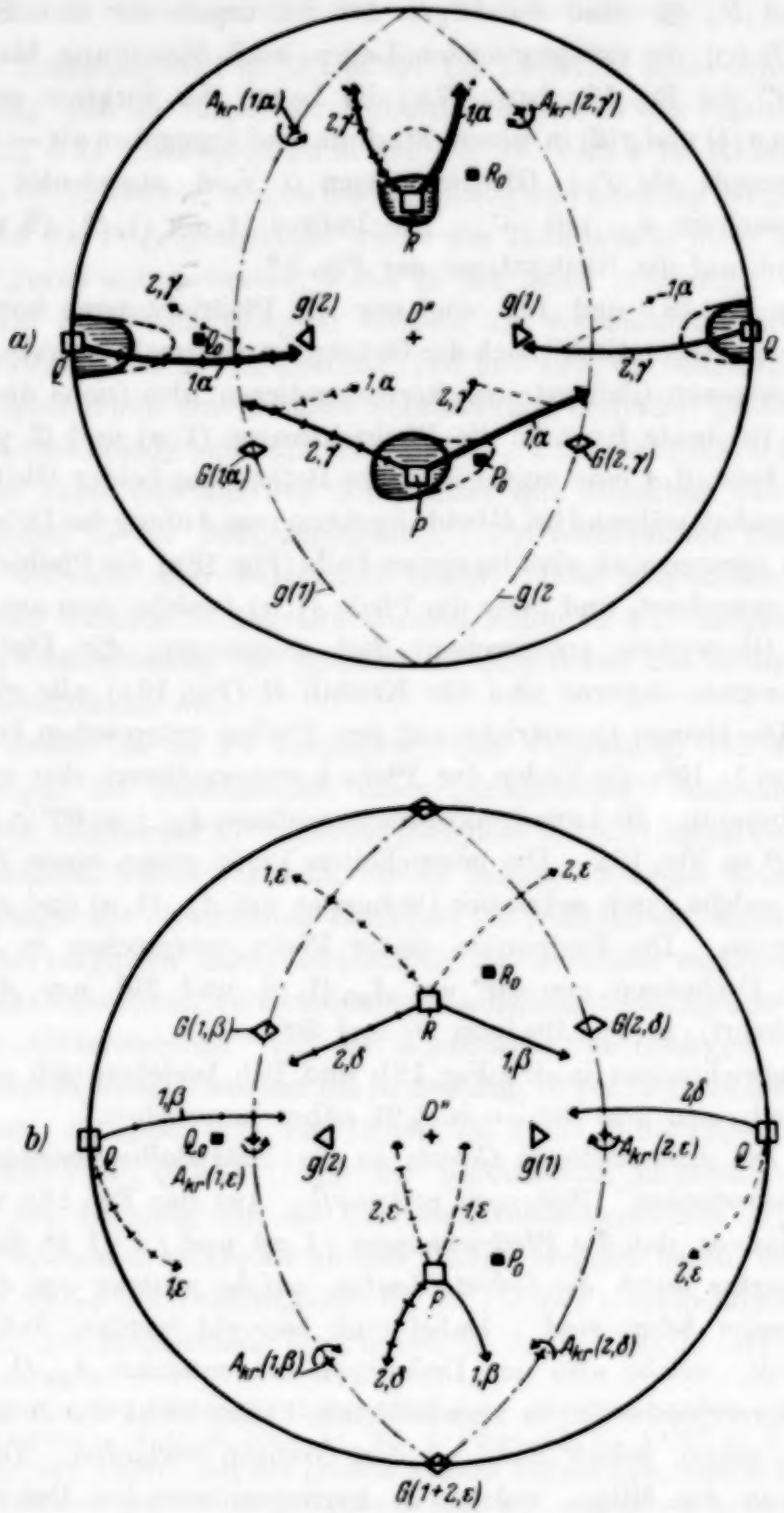


Fig. 18. (Nähere Erklärung § 19.)

Kristall A. *Kubuspollagen im homogen gestauchten Scheibchen* $d/d_0 = 0{,}35_5$. *a*) *vor* der Rekristallisation, *c* und *d*) *nach* der Rekristallisation. Mit den Kubuspollagen P_0, Q_0, R_0 (■) des Kristalls *vor* dem Stauchen korrespondieren im gestauchten Scheibchen die Lagen P, Q, R (□). Die Pfeilrichtungen geben die Lagen an, welche letztere einnehmen würden zufolge örtlicher

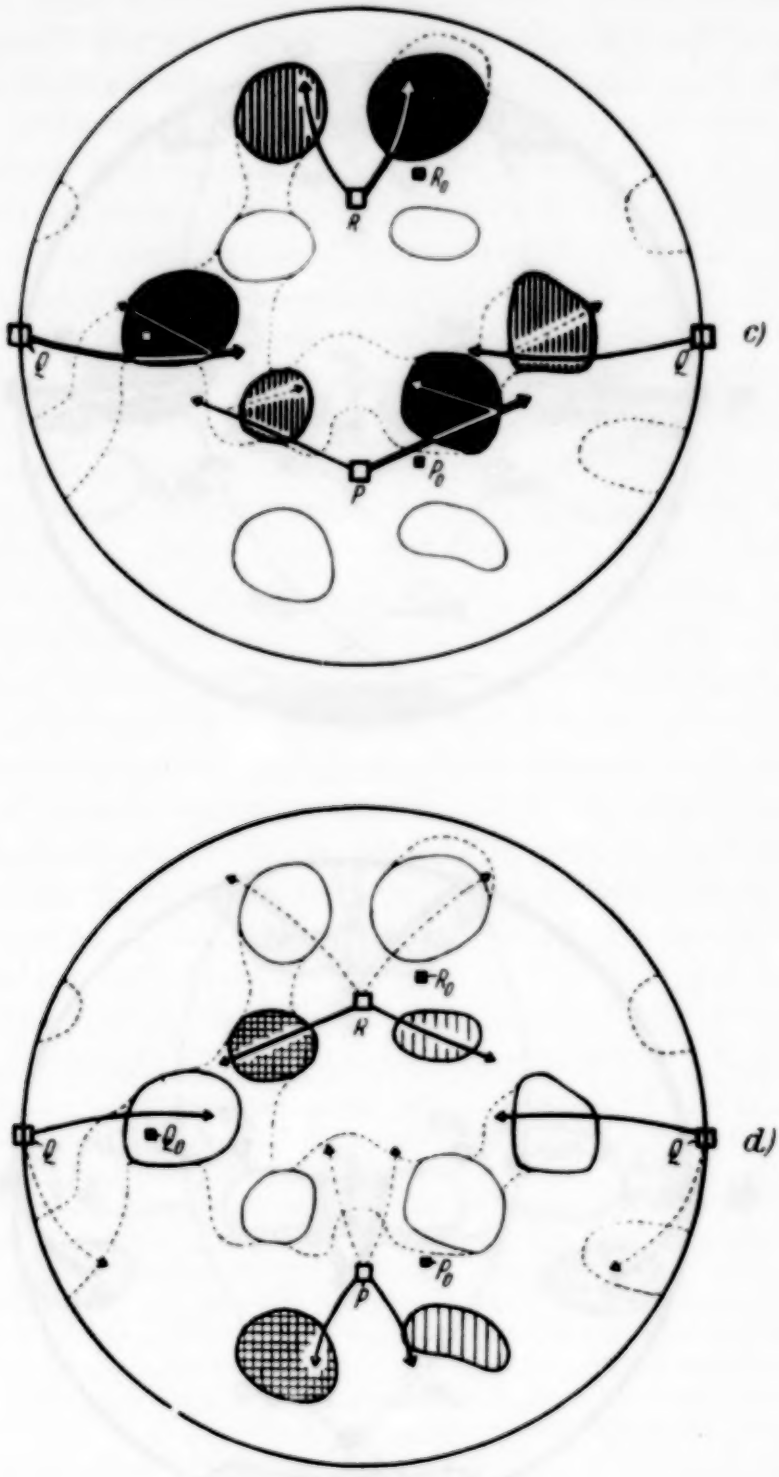


Fig. 18.

Krümmungen der Gleitlamellen um die Achse A_{Kr}, und zwar in (*a*) und (*c*) für die bei der Stauchung „*theoretisch*" nach der Bedingung maximaler Schubspannung wirksam gewesenen Gleitkombinationen (1, *α*) und (2, *γ*), in (*b*) und (*d*) für einige „*verbotene*" Gleitkombinationen.

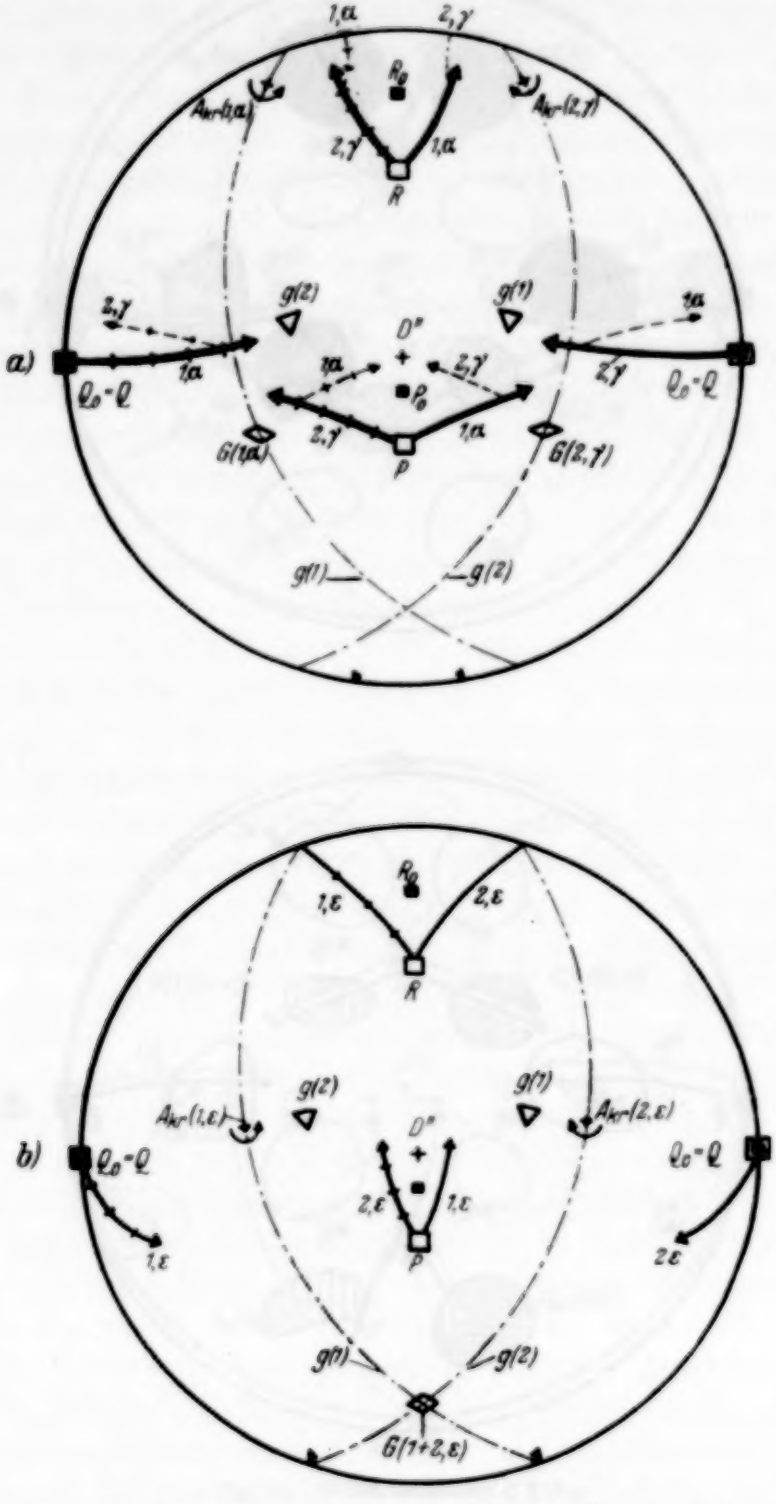


Fig. 19. (Nähere Erklärung § 19.)

Kristall B. Kubuspollagen im homogen gestauchten Scheibchen $d/d_0 = 0{,}32$ *nach* der Rekristallisation. Mit den Kubuspollagen P_0, Q_0, R_0 (■) des

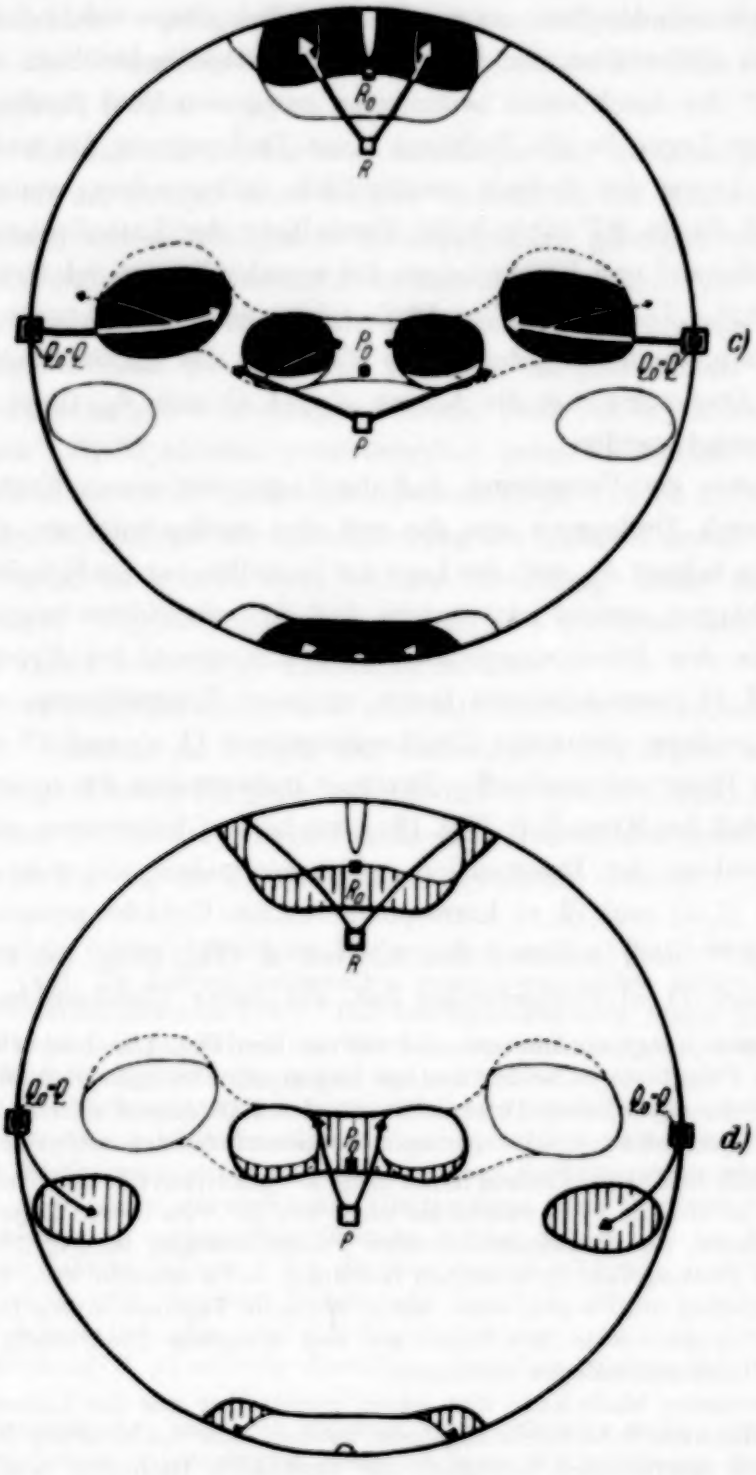


Fig. 19.

Kristalls *vor* dem Stauchen korrespondieren im *gestauchten* Scheibchen die Lagen P, Q, R (□). Weiter wie Fig. 18.

erwarten, daß hierfür eine und dieselbe Ursache eine Rolle spielt, und zwar unserer Meinung nach die schon früher in § 7 erwähnte Möglichkeit, daß es auch Stellen an den Grenzen der Gleitlamellen gibt, wo sukzessiv „Krümmung" von Gitterteilen um *beide* Achsen stattgefunden hat: denn eine „Streuung" der durch einen bestimmten gezogenen Pfeil $(1, \alpha)$ oder $(2, \gamma)$ angegebenen Lagen in die Richtung einer Drehung um die *andere* Achse macht die Lagen der Gebiete verständlich, insbesondere, wenn man beachtet, daß die in § 7 entwickelte Vorstellung der Lamellenkrümmungen „Kombinationen" von Krümmungen der verschiedensten relativen Stärken erwarten läßt. Die *gestrichelten* Pfeile (siehe oben § 19) können dies veranschaulichen, denn sie geben einen *Eindruck* der Lagen, welche durch sukzessive Drehungen um die Achsen $A_{Kr}(1, \alpha)$ und $A_{Kr}(2, \gamma)$ oder umgekehrt erzeugt werden.

Zugunsten der Vermutung, daß die Lagen der neuen Kristallite tatsächlich durch Drehungen um die mit den stattgefundenen Gleitungen verknüpften Achsen A_{Kr} mit der Lage der Lamellen vor der Rekristallisation zusammenhängen, spricht jetzt erstens, daß *die sechs dichtest belegten Kuspolgebiete in den Rekristallisationstexturen sich sowohl bei Kristall A wie bei Kristall B zusammenfassen lassen zu zwei Kristallitlagen, welche den theoretisch wirksam gewesenen Gleitkombinationen* $(1, \alpha)$ *und* $(2, \gamma)$ *auf die besprochene Weise entsprechen**. Zweitens insbesondere die experimentelle Tatsache, daß bei Kristall *B* (Fig. 19c), wo beide Gleitsysteme einen *gleich großen* Anteil an der Deformation genommen haben, die mit den Pfeilrichtungen $(1, \alpha)$ und $(2, \gamma)$ korrespondierenden Gebiete praktisch *gleich dicht* belegt** sind, während bei Kristall *A* (Fig. 18c), wo vorwiegend Gleitung nach $(1, \alpha)$ stattgefunden hat, die dieser Gleitkombination ent-

* Hiermit hängt zusammen, daß die in den Fig. 18c und 19c ersichtlichen sechs Polgebiete in beiden *analoge* Lagen einnehmen. Dies ist die Folge davon, daß die eigentlichen Orientierungen der Kristalle *A* und *B* im Stauchstadium *D''* nur einen relativ geringen Lagenunterschied aufweisen: Bei *A* (Fig. 16a) fällt die Druckrichtung in der Lage *D''* praktisch mit der Endlage $[\bar{1}01]$ zusammen, in *B* (Fig. 17a) weicht sie noch um 15° von dieser Lage ab. Deswegen verlaufen die korrespondierenden Pfeilrichtungen in Fig. 18a bis 18c und 19a bis 19c ungefähr in derselben Richtung. — Es braucht wohl nicht näher betont zu werden (und wurde auch durch spezielle Versuche extra festgestellt), daß *gleichartig gestauchte Scheibchen ein und desselben Einkristalls statistisch gleiche Rekristallisationslagen* aufweisen.

** In gewissem Maße kann dies schon unmittelbar aus den Laueaufnahmen der rekristallisierten Scheibchen abgelesen werden: Die des Kristalls *B* (Fig. 13a) ist statistisch symmetrisch bezüglich der vertikalen Richtung, was der symmetrischen Ausgangslage und Gleitflächenbetätigung bei der Stauchung entspricht. Bei Kristall *A* (Fig. 10a) ist oberhalb vom Zentralfleck gerade *rechts* von der vertikalen Mittellinie eine Anhäufung von Kubusflächenreflexionen

sprechende Lage *viel intensiver* ist als die dem Gleitsystem $(2, \gamma)$ entsprechende. *Die Rekristallisationstextur läßt also nicht nur erkennen, welche Gleitungen bei der vorangehenden Deformation stattgefunden haben: auch der relative Anteil dieser Gleitungen an der Deformation kann aus ihr gewissermaßen abgelesen werden.*

§ 21. Einfluß der „verbotenen" Gleitungen auf die Rekristallisationstextur. Auch die *weniger dicht belegten* Gebiete in der Rekristallisationstextur können mit Gleitungen in Zusammenhang gebracht werden. Sie traten insbesondere bei Kristall *A* in bedeutendem Maße auf (Fig. 19d). Es zeigt sich jetzt (Fig. 19c), daß diese Gebiete auf analoge Weise wie die Hauptgebiete mit der Lage der Lamellen im gestauchten Scheibchen in Zusammenhang gebracht werden können, wenn für sie Gleitungen nach „verbotenen" Gleitsystemen verantwortlich gemacht werden. Dies sind bei Kristall *A* an erster Stelle die Systeme $(1, \beta)$ und $(2, \delta)$, deren Auftreten schon in § 16 bei der Untersuchung der „Stauchtextur" für wahrscheinlich gehalten wurde, weil bei der Stauchung dieses Kristalls die Druckrichtung (Fig. 16a) nahe an der Grenze zwischen den Dreiecken $(1, \alpha)$ und $(1, \beta)$, bzw. $(2, \gamma)$ und $(2, \delta)$ verläuft*.

Die noch übrigbleibenden, sehr schwach besetzten *umstrichelten* Gebiete in Fig. 19d könnten schließlich mit verbotenen Gleitungen entlang den Gleitebenen g (1) und g (2), jedoch in der dritten (bis jetzt nicht beachteten) Gleitrichtung G $(1 + 2, \varepsilon)$, welche diese zwei Gleitebenen gemeinschaftlich haben (siehe Fig. 6), in Zusammenhang gebracht werden**: mit diesen

---

sichtbar, welche dem dichtbelegten Kubuspolgebiet $(1, \alpha)$ des Pols R in Fig. 18c entspricht [vgl. die korrespondierenden *monochromatischen* Reflexionen (200) auf der Schwenkaufnahme 10b]. Die korrespondierende Stelle *links* von der Mittellinie weist fast gar keine Interferenzflecken auf, übereinstimmend mit der Lage des Kubuspolgebiets $(2, \gamma)$ von R in Fig. 18c.

* Für die Kubuspole Q weisen die Pfeilrichtungen $(1, \alpha)$ und $(1, \beta)$ nahezu in dieselbe Richtung, und dasselbe trifft auch zu für die Pfeile $(2, \gamma)$ und $(2, \delta)$. Die diesen Pfeilpaaren entsprechenden Gebiete sind deswegen nicht getrennt anzugeben. — Daß für die *verbotenen* Gleitsysteme (Fig. 18b und 18d) die mit der Gleitebene g (2) verknüpften Gebiete dichter belegt sind als die mit g (1) verknüpften Gebiete, während für die *theoretischen* (Fig. 18a und 18c) gerade das Umgekehrte gilt, braucht miteinander nicht in Widerspruch zu stehen. Es würde einfach bedeuten, daß die Hauptgleitung $(1, \alpha)$ weniger von der verbotenen Gleitung $(1, \beta)$ entlang derselben Gleitebene gestört wurde, als $(2, \gamma)$ von $(2, \delta)$.

** Es scheint uns sehr gut möglich, daß vielleicht andere, nicht berücksichtigte verbotene Gleitsysteme diese letzteren Kristallitlagen hervorgerufen haben. Dies wurde nicht weiter untersucht. Die Pfeilrichtungen $(1, \varepsilon)$ und $(2, \varepsilon)$ wurden nur gezeichnet, um anzugeben, daß auch diese Lagen mit kristallographisch „möglichen" Gleitsystemen in Zusammenhang gebracht werden können.

Gleitungen korrespondieren die *gestrichelten* Pfeilrichtungen in Konstruktionsfigur 19 b*. (Querstriche geben wie früher Drehungsbeträge von je 10^0 an.)

Die bei Kristall B (Fig. 19 d) auftretenden schwach besetzten Polgebiete können nach Fig. 19 b ebenso mit verbotenen Gleitungen in sowohl $g\,(1)$ wie $g\,(2)$ entlang der diesen beiden Gleitflächen gemeinsamen Gleitrichtung $G\,(1+2,\,\varepsilon)$ verknüpft werden. Sie treten hier aber mit größerer Intensität auf als bei Kristall A**.

III. Einfluß der Homogenität der Verformung auf das Auftreten einer von der Deformationstextur abweichenden Rekristallisationstextur: Unterschied in Verformung zwischen Ein- und Vielkristallen.

§ 22. Unterschied in Verformung zwischen Ein- und Vielkristallen. a) Einkristalle. Wie aus den Rekristallisationstexturen Fig. 18 c und d bzw. Fig. 19 c und d hervorgeht, weichen die *Maxima* der Kristallitlagen in den rekristallisierten Scheibchen um beträchtliche Winkel (von rund 20 bis 60^0) von der eigentlichen Orientierung des gestauchten Kristalls ab. Diese Winkel sind bedeutend größer als die Streuungswinkel, welche die röntgenographisch festgelegte Streuung der Gitterlagen *vor* der Rekristallisation bestimmen und welche nach § 17 nur rund 20^0 umfassen. Diese Tatsache bildet eine weitere Bestätigung der in den § 5 bis 7 entwickelten Vorstellung über die Lagen der für Keimbildung geeigneten Gitterstellen im deformierten Einkristallgitter: denn diese läßt gerade erwarten, daß derartige Gitterstellen nur in der unmittelbaren Nähe der Enden der begrenzten Gleitgebiete auftreten: diese „Enden", welche (vgl. Fig. 1) einerseits am stärksten hinsichtlich der eigentlichen Lage der Lamellen gedreht sind, können

---

* Der in Fig. 18 b angegebene *Drehungssinn* der senkrecht zu $G\,(1+2,\,\varepsilon)$ in den Gleitebenen $g\,(1)$ und $g\,(2)$ liegenden Krümmungsachsen $A_{Kr}\,(1,\,\varepsilon)$ und $A_{Kr}\,(2,\,\varepsilon)$ ist derjenige, welcher mit Gleitungen entlang $G\,(1+2,\,\varepsilon)$ korrespondiert, *bevor* die Endlage der Stauchdeformation erreicht ist. In dieser Lage selbst verläuft diese Gleitrichtung, wie Fig. 6 zeigt, senkrecht zu der Druckrichtung und wird also nicht mehr betätigt.

** Aus der Tatsache, daß bei Kristall B die experimentelle Drehung der Lamellen bei der aus der Dickenabnahme berechneten zurückblieb, wurde geschlossen, daß bei der Stauchdeformation dieses Kristalls auch verbotene Gleitungen entlang den zwei übrigen Gleit*ebenen* des kubischen Gitters stattgefunden hatten. Wie eine genaue Analyse der Laueaufnahme Fig. 11 f ergab, weist auch die Gitterstreuung im Scheibchen D'' *vor* der Rekristallisation hierauf hin. Kristallitlagen, welche auf analoge Weise wie in den anderen Fällen mit Gleitungen dieser Art zusammenhängen, treten, wie eine Untersuchung auswies, in der Rekristallisationstextur dieses Scheibchens nicht auf. Vgl. hierzu das am Ende von § 6 Gesagte.

andererseits einen zu kleinen Teil des Gesamtgitters im deformierten Einkristall bilden, um in der röntgenographisch festgelegten Gitterstreuung die Anwesenheit von Gitterteilen, welche um mehr als 20° „gekrümmt" sind, kennbar zu machen. So wird in einem rekristallisierten Scheibchen das Auftreten von Kristallitlagen, welche von denen im deformierten Scheibchen *vor* der Rekristallisation abweichen, verständlich und *die Schlußfolgerung gerechtfertigt, daß dies eine Folge der Vorgänge ist, welche sich an den Grenzen der Gleitlamellen abspielen.* Weil nach Yamaguchis Untersuchung (siehe § 5) die Krümmung der Gleitlamellen mit zunehmender Abgleitung stärker wird, wird das Entstehen einer von der Deformationstextur abweichenden Rekristallisationstextur bei der Rekristallisation von Aluminium insbesondere erwartet werden können, wenn die Deformation über relativ große Gebiete der Probestücke homogen verläuft, so daß Gleitung entlang einer *bestimmten* beanspruchten Gleitkombination zu einer ausgesprochenen Betätigung von parallelen Gleitflächen Anlaß geben kann. Dies wird auch bei Walzung von Einkristallen bis auf *nicht zu hohe Walzgrade* annähernd der Fall sein, denn trotz der komplizierten Beanspruchung der Probestücke bei diesem Prozeß wird beim Durchziehen zwischen den Walzrollen die Kraftwirkung sich nach Richtung und Größe kontinuierlich ändern: demzufolge werden, im Zusammenhang mit der Einkristallnatur der Probestücke, die Gleitkombinationen maximaler Schubspannung in größeren Gebieten dieselben sein können. So läßt sich das in § 1 erwähnte Auftreten von *verschiedenen* Walz- und Rekristallisationstexturen bei der Rekristallisation von gewalzten Aluminiumeinkristallen ableiten aus dem Verhalten von homogen deformierten Einkristallen bei der Rekristallisation*.

Auch die Kristalle, welche durch Bearbeitungsrekristallisation nach *schwacher* Deformation (z. B. 15% Dehnung) aus einem *Einkristall* entstehen, sind nicht vollkommen regellos orientiert und weisen noch eine Vorzugsorientierung in bezug auf die Lage des Mutterkristalls auf**. Die Zahl der entstandenen Kristalle ist in diesem Falle jedoch zu klein, um einen Zusammenhang mit einem bestimmten Gleitsystem erkennen zu lassen. Dies ist nicht verwunderlich, erstens, weil die in § 7 genannten

* Im letzten Abschnitt wird gezeigt werden, daß die dabei gefundenen Differenzen zwischen Walz- und Rekristallisationstextur *im Prinzip* verständlich gemacht werden können mit Hilfe der in der vorliegenden Untersuchung festgestellten Gesetzmäßigkeiten, welche den Zusammenhang zwischen Deformations- und Rekristallisationstextur bei homogener Deformation bestimmen.

** W. G. Burgers u. J. C. M. Basart, ZS. f. Phys. **51**, 545, 1928.

Streuungsursachen bei so wenigen Kristallen eine eventuelle Vorzugsorientierung schwer erkennbar machen werden, und zweitens, weil öfters gerade im Anfang der Deformation „verbotene" Gleitungen auftreten, welche die Kristallitlagen noch komplizieren.

b) Polykristalle. Andererseits wird bei der Deformation von *polykristallinischem* Aluminium die Beanspruchung zufolge der gegenseitigen Behinderung der Kristallite sogar in sehr kleinen Gebieten nicht als homogen betrachtet werden können. Wohl werden Gleitungen in den einzelnen Kristalliten stattfinden, welche mit Drehungen gepaart gehen, wodurch die Kristallite bestimmte Vorzugsorientierungen erlangen, jedoch werden die wirksamen Gleitkombinationen von Ort zu Ort anders sein*, so daß die Abgleitung entlang jeder *individuellen* Gleitfläche wohl nicht sehr bedeutend sein wird. Deswegen werden eventuelle örtliche Krümmungen an den Grenzen von Gleitlamellen nicht „stark" sein, und besonders zur Keimbildung geeignete Gitterstellen abweichender Orientierung werden jetzt im deformierten Metall nicht oder nur sehr wenig vorliegen.

Da ferner aus der Schärfe der Debyelinien in deformiertem Aluminium gefolgert werden kann, daß auch über größere Gebiete gekrümmte Gleitlamellen nicht anwesend sind, ist, in Übereinstimmung mit der von Dehlinger (siehe §2) gegebenen Vorstellung, in diesem Falle jede Gitterlage mehr oder weniger stark verzerrt *und eine von der Deformationstextur abweichende Rekristallisationstextur wird im allgemeinen nicht auftreten.*

Insbesondere kann dies für *sehr reines* Metall erwartet werden, wo die Verfestigung bei gleichem Deformationsgrad geringer ist als beim technisch reinen Metall, was darauf hinweist, daß die Gleitung „leichter" stattfinden kann und örtliche Inhomogenitätsstellen entlang den Grenzen der Gleitlamellen weniger stark „gekrümmt" sein werden. Hiermit in Übereinstimmung ist der in der Einleitung erwähnte experimentelle Befund verschiedener Forscher, nach welchem insbesondere bei der Rekristallisation von sehr reinem Aluminium die Gitterlagen scharf zutage treten.

Bezüglich der Lagen der Kristalle, welche im *polykristallinischen* Material durch Bearbeitungsrekristallisation nach *schwacher* Deformation (Dehnung) gebildet werden und worüber von verschiedenen Forschern**

---

* Vgl. E. Schmid u. G. Wassermann, Handb. d. phys. und techn. Mech. IV [2], 346, 1931.

** Vgl. W. G. Burgers u. J. C. M. Basart, ZS. f. Phys. **51**, 554, 1928 (wo auch frühere Literatur); G. Sachs u. J. Weerts, ebenda **59**, 497, 1930.

verschiedene Angaben vorliegen, läßt Obenstehendes erwarten, daß eine eventuell schon im Ausgangsmaterial vorhandene, schwach ausgesprochene Anisotropie in der Kristallitorientierung hier eine Rolle spielen kann.

§ 23. Rekristallisation von äußerlich homogen deformiertem polykristallinischem Aluminium. Daß es bei der Deformation von polykristallinischem Aluminium tatsächlich die durch die gegenseitige Behinderung

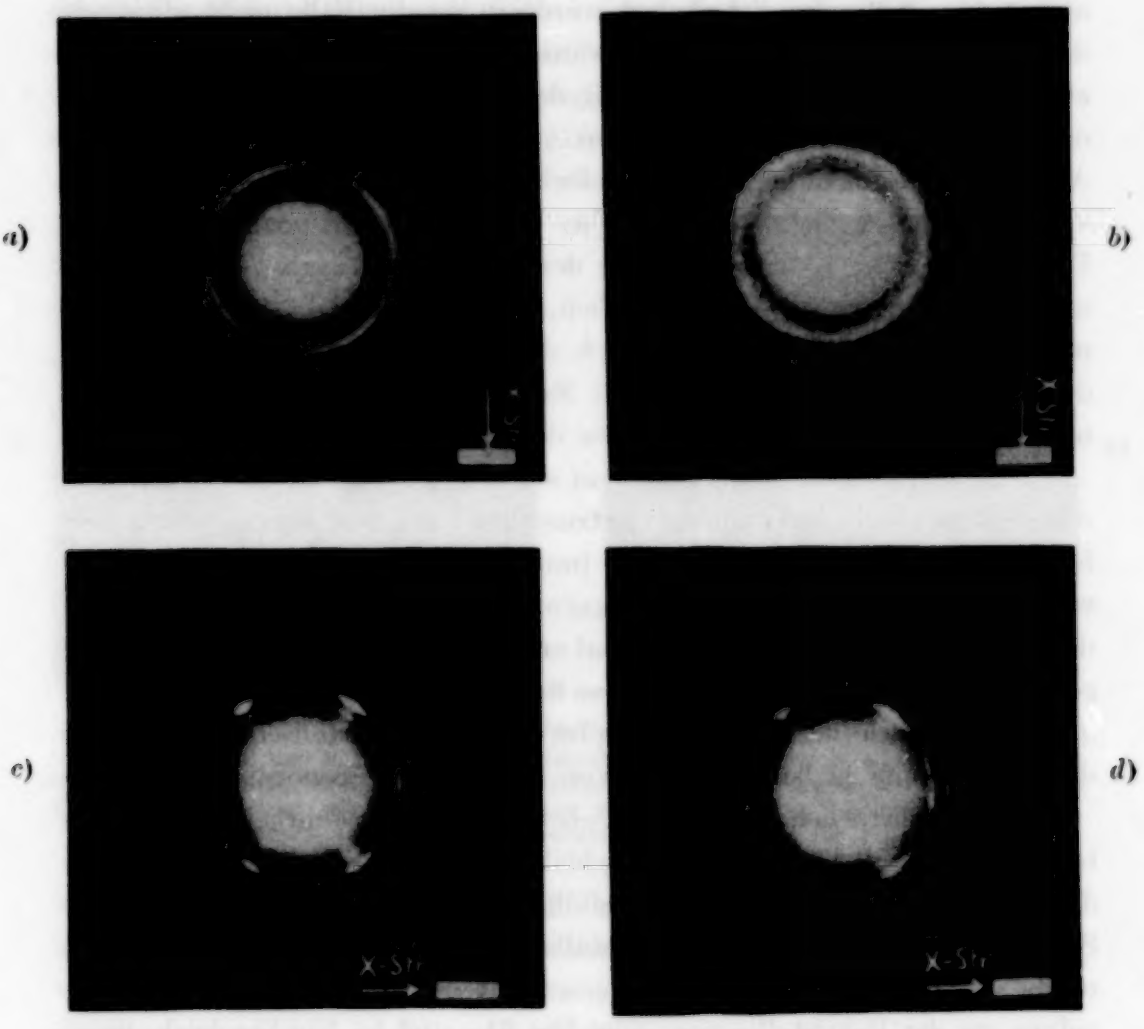


Fig. 20.
Stauchaufnahmen (*a* und *c*) und korrespondierende *Rekristallisationsaufnahmen* (*b* und *d*) eines *homogen gestauchten, polykristallinischen* Aluminiumscheibchens (die Richtung der auffallenden Strahlung ist auf den Aufnahmen angegeben): *Stauch- und Rekristallisationstextur identisch* [Kristallite mit (110) parallel zur Scheibchenoberfläche].

der Kristallite verursachte, von Ort zu Ort wechselnde Beanspruchung der Deformation und nicht die „äußerliche" Inhomogenität des Ziehens oder Walzens ist, welche das statistische Zusammenfallen von Deformations- und Rekristallisationstextur zur Folge hat, geht daraus hervor, daß auch

bei *äußerlich homogener Deformation von polykristallinischem Aluminium die beiden Texturen identisch sind.* Die in Fig. 20a bis d reproduzierten Aufnahmen können dies bestätigen. Sie stellen Laueaufnahmen eines polykristallinischen Aluminiumscheibchens vor, das mit genau denselben Vorsorgen gestaucht wurde, wie die untersuchten Einkristallscheibchen, und zwar bis zum höchsten mit der benutzten Presse zu erreichenden Druck (3300 kg/cm²) (die Dicke des Scheibchens nahm dabei ab von 1250 bis 250 μ, also $d/d_0 = 0{,}20$; das Scheibchen wurde in diesem Falle nicht elliptisch, doch blieb es annähernd rund; es wurde im Laufe der Stauchung zweimal aufs neue abgedreht). Die Richtung der einfallenden Strahlung bezüglich der Lage des Scheibchens ist auf den Aufnahmen angegeben: *a* und *c* sind Aufnahmen des nicht geglühten Scheibchens, *b* und *d* die korrespondierenden Aufnahmen nach Rekristallisation bei 600° C während einiger Sekunden. Die vollkommene Übereinstimmung der korrespondierenden Aufnahmen *a* und *b* bzw. *c* und *d* zeigen deutlich, daß die Kristallitlagen vor und nach der Rekristallisation statistisch dieselben sind (bekanntlich sind in dieser Lage die Kristallite, wie im Falle eines gestauchten Einkristalls, mit einer [101]-Richtung parallel zu der Druckrichtung orientiert*).

Um, in Zusammenhang mit dem starken Stauchgrad des Vielkristallscheibchens, noch insbesondere festzustellen, daß ein ebenso stark verfestigtes Einkristallscheibchen noch immer eine von der Stauchtextur abweichende Rekristallisationstextur aufwies, wurde ein zweites Scheibchen des Kristalls *B* auch bis zum maximal erreichbaren Druck von 3300 kg/cm² gestaucht; weil der Durchmesser dieses Scheibchens im Endzustand ungefähr derselbe war, wie der des oben besprochenen Polykristallscheibchens, war die Verfestigung in beiden Fällen von derselben Größenordnung**.

Dieses Scheibchen, dessen Lage, ebenso wie das ausführlich besprochene bis auf $d/d_0 = 0{,}35_5$ gestauchte Scheibchen, praktisch mit der Endlage der Stauchdeformation zusammenfällt, wurde ebenfalls durch einige Sekunden Glühen bei 600° C rekristallisiert. Eine Laueaufnahme des so rekristallisierten Scheibchens, zusammen mit der korrespondierenden Aufnahme *vor* der Rekristallisation, zeigt Fig. 21 a und b. Ein Vergleich dieser

---

* Siehe F. Wever u. W. E. Schmid, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforsch. Düsseldorf **11**, 109, 1929; S. Tsuboi, Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ. (A) **11**, 375, 1928.

** Die Dickenabnahme war jedoch beim Einkristallscheibchen viel größer, nämlich von 1240 bis 155 μ, also $d/d_0 = 0.12_5$: das Scheibchen war im Verlauf des Stauchversuchs fünfmal aufs neue zylinderförmig abgedreht; nach der letzten Stauchstufe war die Gestalt nicht mehr gut elliptisch und konnte nur die Deformation in der Mitte des Scheibchens als homogen betrachtet werden.

beiden Aufnahmen zeigt schon, daß in diesem Falle die beiden Texturen *nicht* zusammenfallen: so sind z. B. die intensiven (020)-Reflexionen, welche in Aufnahme *a* zur linken und rechten Seite des Zentralflecks sichtbar sind, auf der Rekristallisationsaufnahme *b* „gespalten" in je zwei Fleckenhaufen. Besser geht der Unterschied zwischen den Texturen aber aus Fig. 22a und b hervor, in welcher mit Hilfe einer kleinen Anzahl Schwenkaufnahmen die Lagen der Kubuspole sowohl für das nicht geglühte wie für das rekristallisierte Scheibchen teilweise festgelegt wurden. Ein Vergleich dieser Figuren mit den Fig. 18a und c zeigt deutlich, daß auch jetzt noch dieselben Lagenverhältnisse vorliegen wie beim weniger stark gestauchten Scheibchen *D''*: mit dem dicht belegten Polgebiet in der Nähe

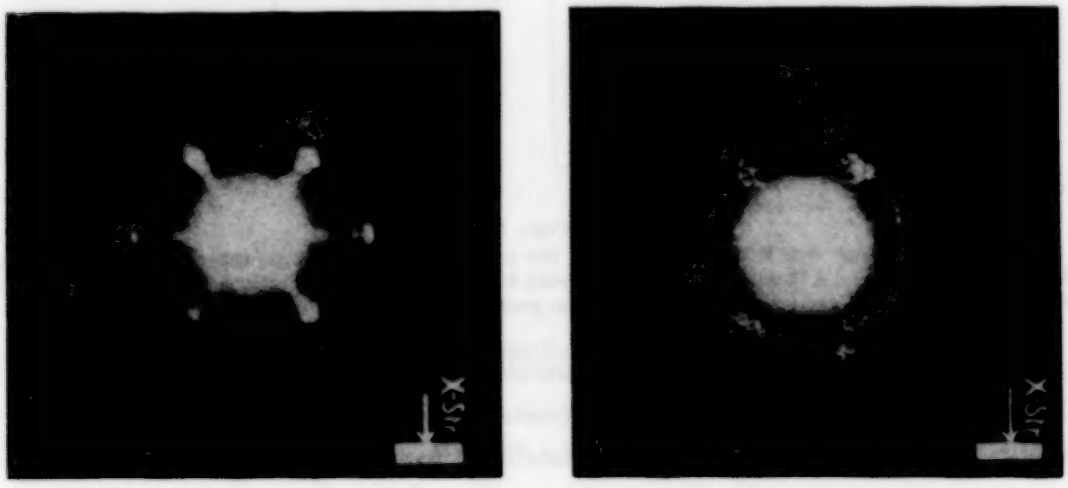


Fig. 21.

Stauchaufnahme **(*a*) und korrespondierende** ***Rekristallisationsaufnahme*** **(*b*) eines** ***sehr stark*** **(bis $d/d_0 = 0{,}12_5$) gestauchten Scheibchens des Kristalls *A*. Die Verfestigung war dabei von derselben Größenordnung wie beim gestauchten polykristallinischen Scheibchen der Fig. 20** ***Stauch- und Rekristallisationstextur verschieden*** **(vgl. Fig. 22).**

von *Q* in der Stauchtextur (Fig. 22a und 18a) korrespondiert ein dichtbelegtes Polgebiet in der Rekristallisationstextur (Fig. 22b und 18c), welches in der Richtung der mit dem Gleitsystem $(1, \alpha)$ verknüpften Pfeilrichtung verschoben ist [die weniger dicht belegten Gebiete in Fig. 22b, welche in der Rekristallisationsaufnahme Fig. 21b mit den (020)-Fleckenhaufen links vom Zentralfleck korrespondieren, rühren nach den Fig. 18b und d wahrscheinlich von „verbotenen" Gleitungen entlang den Gleitsystemen $(1, \varepsilon)$ und $(2, \varepsilon)$ her].

Auf Grund des Obenstehenden kommen wir also zur folgenden *Schlußfolgerung*: Das Auftreten einer von der Deformationstextur abweichenden Rekristallisationstextur ist bei Aluminium mit der Abgleitung entlang den

Gleitlamellen eng verknüpft und wird nur auftreten, wenn die Deformation in relativ großen Gebieten der Probestücke homogen ist; dies ist der Fall bei *Deformation von Einkristallen*. Wechselt die Beanspruchung der Gitterbereiche im Probestück schon in kleinen Gebieten von Ort zu Ort, dann gibt es *bei Aluminium* im großen und ganzen keine besonders orientierten

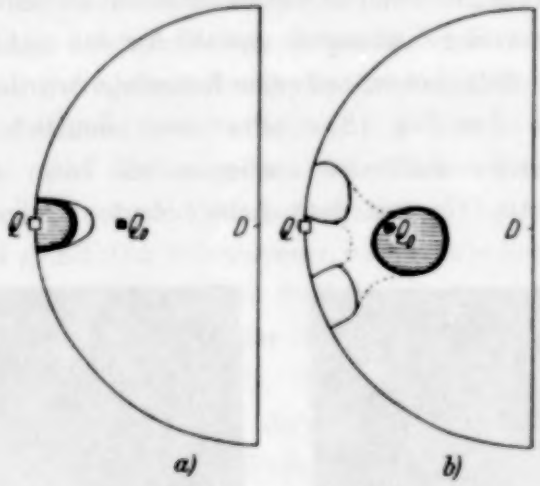


Fig. 22 (vgl. Fig. 21).
Teilweise* Darstellung der Kubuspollagen im bis auf $d/d_0 = 0{,}12_5$ gestauchten Scheibchen des Kristalls *A*: a) *Vor* der Rekristallisation, b) *nach* der Rekristallisation. Mit dem Kubuspol Q_0 (■) des ursprünglichen Kristalls korrespondiert im gestauchten Scheibchen die Kubuspollage Q(□)

zur Keimbildung geeigneten Gitterstellen im deformierten Material und Deformations- und Rekristallisationstextur sind der Hauptsache nach identisch: *Deformation von polykristallinischem Aluminium***.

IV. Anwendung der Ergebnisse dieser Arbeit auf die Deutung der Rekristallisationstexturen von gewalzten Aluminiumeinkristallen.

§ 24. Lagenmannigfaltigkeit der Rekristallisationstextur. Aus der Bestimmung der Kristallitlagen in den rekristallisierten, vorher homogen gestauchten Aluminiumeinkristallscheibchen ergab sich, daß die Lagen der

---

* Dies geht hervor aus der mit Hilfe von Drehaufnahmen bestimmten Orientierungsänderung $D_0 \rightarrow D''$ in Fig. 16a; denn diese bezieht sich zwar auf Stauchung bis nur $d/d_0 = 0{,}35_5$, jedoch war die Drehaufnahme des vorliegenden, bis auf $d/d_0 = 0{,}12_5$ gestauchten Scheibchens mit der des erstgenannten (Fig. 9) praktisch identisch.

** Das in der Literatur erwähnte Auftreten einer *regellosen* Rekristallisation von polykristallinischem Aluminium bezieht sich auf das Gefüge nach *längerem* Glühen [vgl. U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) **2**, 786, 1929]. Es sind dann viele Kristallite auf Kosten von anderen gewachsen, wobei die Gesamtzahl der Kristallite abnimmt, und die ursprünglich deutlich erkennbare, jedoch an und für sich schon gestreute Anisotropie im Röntgenbild mehr und mehr verloren geht.

neuen Kristallite aus der der eigentlichen Gleitlamellen im gestauchten Kristall abgeleitet werden können durch Drehungen um dieselben Achsen und in denselben Richtungen wie die Gitterlagen, welche in den Scheibchen zufolge der „lokalen Krümmungen" der Gleitlamellen vor der Rekristallisation anwesend sind, und zu der Streifung der Laueaufnahmen Anlaß geben. Während jedoch letztere Gitterlagen eine praktisch nur 15 bis 20° umfassende „Streuung" der eigentlichen Gitterorientierung der Gleitlamellen bilden, weichen die Maxima der Kristallitlagen in den rekristallisierten Scheibchen um beträchtlich größere Winkel (rund 20 bis 60°) von dieser Orientierung ab.

Diese Tatsache, welche einerseits das Auftreten einer von der „Deformationstextur" abweichenden „Rekristallisationstextur" verständlich

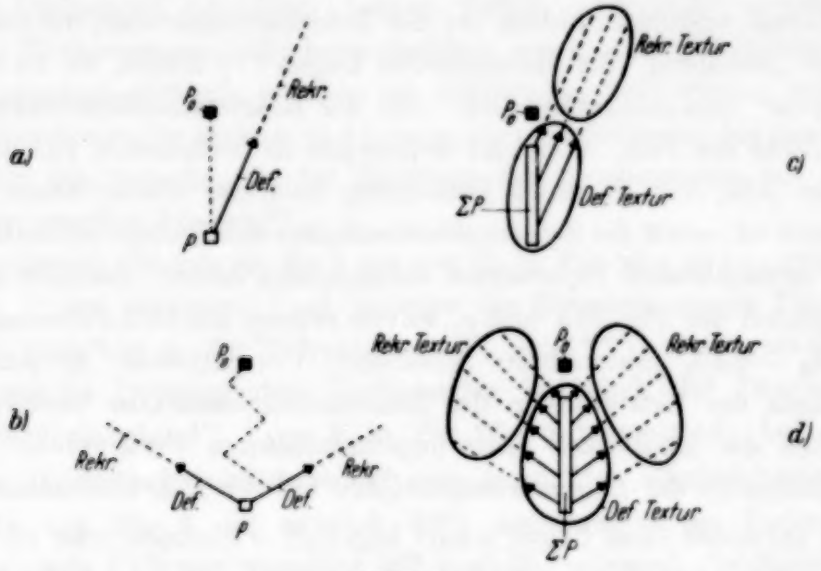


Fig. 23.
Schematische Darstellung bei *festgehaltener* Stauch- oder Zugrichtung des Zusammenhanges zwischen Deformationstextur, Rekristallisationstextur und ursprünglicher Lage (■) eines bestimmten Flächenpols für den Fall einfacher Gleitung (*a* und *c*) und doppelter Gleitung (*b* und *d*).

macht, ist auch Ursache, daß letztere im allgemeinen deutlicher als erstere erkennen läßt, ob bei einem bestimmten Deformationsvorgang nur eine oder mehrere Gleitkombinationen wirksam gewesen sind. Fig. 23a bis b möge dies verdeutlichen. Sie stellt für einen willkürlichen Flächenpol in stereographischer Projektion schematisch die Lagenverhältnisse dar, welche bei der Rekristallisation von homogen gestauchten Aluminiumeinkristallen nach der vorliegenden Untersuchung auftreten werden. Die ausgezogenen Pfeile geben die *Streuung* des betrachteten Flächenpols *P* (□) im deformierten Kristall an, und zwar in Fig. 23a zufolge *einfacher* Gleitung, in Fig. 23b zufolge *doppelter* Gleitung. Im letzteren Falle korrespondieren

mit jedem Pol *zwei* individuelle Streurichtungen, welche für verschiedene Lagen des betrachteten Flächenpols bezüglich des wirksamen Gleitsystems bedeutende Variationen in Richtung, relativer Stärke und Intensität aufweisen (vgl. z. B. die konstruierten Lauestreifen des Kristalls *B* in der Konstruktionsfigur 17 b).

Die gestrichelten Fortsetzungen der ausgezogenen Pfeile geben jetzt schematisch die Lagen des betrachteten Flächenpols *nach* Rekristallisation an: sie sind in Übereinstimmung mit Obenstehendem als *Fortsetzungen* der ausgezogenen Linien gezeichnet.

Es ist aus der Figur deutlich, daß, obgleich sowohl die Gitterstreuung im deformierten Kristall wie die Rekristallisationstextur eine ebenso große „Lagenmannigfaltigkeit" aufweisen, wie Gleitsysteme an der Deformation einen Anteil genommen haben, bei der Deformationstextur, wo diese Lagen nur eine „Streuung" der theoretischen Lagen (*P*) bilden, sie zu einer Gesamttextur „zusammenschmelzen"; bei der Rekristallisationstextur ist dies jedoch nicht der Fall. Während erstere nur in bestimmten Fällen deutlich erkennen läßt, daß sie unter Betätigung mehrerer Gleitsysteme zustande gekommen ist, *verrät die Rekristallisationstextur unmittelbar, welche Gleitungen bei der vorangehenden Deformation stattgefunden haben*: deutlich zeigt dies ein Vergleich der Fig. 18 a und c, wovon erstere die Gitterstreuung im bis auf $d/d_0 = 0{,}35_5$ gestauchten Scheibchen des Kristalls *A*, letztere die *Haupt*lagen der Kristallite in der Rekristallisationstextur wiedergibt. *So ergibt sich die Möglichkeit einer augenscheinlichen Verdopplung (eventuell Vervielfältigung) der Lagenmannigfaltigkeit bei der Rekristallisation.*

Ob entweder diese Lagen scharf begrenzt erscheinen, oder ob eine fast „regellose" Rekristallisationstextur auftritt, wird mit ihrer Anzahl und mit der Lagenbeziehung der ihnen entsprechenden Lamellenkrümmungsachsen und der mit letzteren verknüpften Krümmungsrichtungen zusammenhängen: vgl. die „gesamten" Rekristallisationstexturen der Kristalle *A* und *B* in den Fig. 18 c bis d und 19 c bis d und die der gewalzten Kristalle in § 27.

§ 25 u. 26. Zusammenhang zwischen Ausgangslage, Deformations- und Rekristallisationstextur.

§ 25. Verhältnisse bei homogener Deformation. Es ist von Interesse, in der stereographischen Projektion der Fig. 23 die ursprüngliche Lage P_0 (■) des betrachteten Flächenpols relativ zur *festgehaltenen* Stauchrichtung anzugeben. Die gestrichelte Verbindungslinie von P_0 mit *P* zeigt schematisch den bei der Stauchung zurückgelegten Weg, wobei der Zickzackverlauf

in Fig. 23b darauf hinweist, daß die Gitterdrehung in diesem Falle durch Gleitung entlang *zweier* Gleitflächen entstanden ist*.

Bezüglich der Lage von P_0 für den Fall *einfacher* Gleitung (Fig. 23a) kann jetzt bemerkt werden, daß sie bei vielen Flächenpolen annähernd eine Zwischenlage zwischen Deformations- und Rekristallisations„textur" einnehmen wird, so wie dies in Fig. 23a gezeichnet wurde, und zwar aus folgendem Grunde: Wie in § 8 ausführlich auseinandergesetzt wurde, ist die Achse, um welche sich die Lamellen bei Betätigung einer bestimmten Gleitkombination bezüglich der Richtung der angelegten Kraft bei der Stauchung drehen, *im allgemeinen* annähernd parallel zu der Achse, um welche sich die Gleitlamellen entlang ihren Grenzen örtlich „krümmen" (und welche senkrecht zur Gleitrichtung steht), jedoch gibt die Gleitung zu *entgegengesetzten* Drehungen um diese Achsen Anlaß. Demzufolge werden die örtlichen Krümmungen, falls hauptsächlich nur *eine* Gleitkombination bei der Deformation wirksam gewesen ist, Gitterlagen hervorrufen, welche für viele Gitterebenen im großen und ganzen als eine Streuung der eigentlichen Lagen der Gleitlamellen in der Richtung der Ausgangslage des Kristalls betrachtet werden können**.

Aus diesem Grunde ist die Lage von P_0 in Fig. 23a so angegeben, daß der von P aus gezogene Pfeil, welcher die Streuung dieses Flächenpols vorstellt, ungefähr in die Richtung von P_0 weist***. Weil jetzt einerseits die eigentliche Drehung der Gleitlamellen bezüglich der Druckrichtung (dem „Winkelabstand" $P_0 \rightarrow P$ in Fig. 23a entsprechend) bei *einfacher* Gleitung theoretisch höchstens 35° sein kann [der Winkelabstand $(\bar{1}\bar{1}1)$ — $(\bar{1}01)$, vgl. Fig. 5, ist nämlich 35°], andererseits die Deformationsstreuung nach § 17 nur ungefähr 20° umfaßt, während die Kristallite in

---

* Bei doppelter Gleitung entlang zweier Gleit*richtungen* derselben Gleitebene würde im Falle homogener Stauchung eines Scheibchens diese Linie auch hier „gerade" verlaufen müssen, weil die Drehung der Lamellen, unabhängig von der momentan wirksamen Gleitrichtung, bei Betätigung nur *einer* Gleitebene fortwährend um die Schnittlinie dieser Gleitebene mit der Scheibchenoberfläche stattfindet.

** Wie schon bei der Analyse der Laueaufnahme Fig. 8b des Kristalls A in § 14a erwähnt wurde, äußerte sich dies in der Tatsache, daß die meisten Lauestreifen annähernd in die Richtung der korrespondierenden Laueflecken *vor* dem Stauchen wiesen.

*** Über die Frage, inwiefern dies bei verschiedenen relativen Lagen von Flächenpol und Drehungs- bzw. Krümmungsachse erwartet werden kann, gibt eine Betrachtung der Lauestreifen der Konstruktionsfigur 15b, welche sich auf einfache Gleitung bei Kristall A bezieht, Anhaltspunkte. Nur für Flächenpole in der Nähe oder gerade „zwischen" A_{Kr} und A_{Dr} trifft es nicht zu oder könnte sogar das Umgekehrte der Fall sein.

den rekristallisierten Scheibchen um rund 20 bis 60° von der eigentlichen Lage der Gleitlamellen abweichen, wird ein derartiger Flächenpol tatsächlich ungefähr eine *Zwischenlage* bezüglich Deformations- und Rekristallisationstextur einnehmen. Fig. 18a bis c, welche die diesbezüglichen Lagenverhältnisse bei Kristall *A* darstellt, kann dies illustrieren. Zwar hat, wie ausführlich besprochen wurde, bei diesem Kristall mehrfache Gleitung stattgefunden, wie jedoch aus der Orientierungsänderung beim Stauchen hervorgeht (Fig. 16a), hat sich dabei hauptsächlich die Gleitkombination $(1, \alpha)$ betätigt, und die stattgefundene Drehung der Lamellen wurde ebenso wie die intensivste Kristallitlage in der Rekristallisationstextur vorwiegend von dieser Gleitung hervorgerufen. Die Fig. 18a und c lassen jetzt deutlich erkennen, daß tatsächlich die *ursprünglichen* Kuboidpollagen P_0, Q_0 und R_0 annähernd zwischen den ihnen entsprechenden Streuungsgebieten im gestauchten Kristall (schraffiert angegeben in Fig. 18a) und den mit der Gleitkombination $(1, \alpha)$ korrespondierenden Polgebieten in der Rekristallisationstextur (*geschwärzt* angegeben in Fig. 18c) liegen.

§ 26. Verhältnisse beim Walzprozeß. Beim Walzen verläuft die Deformation *nicht* im ganzen Probestück homogen. Die Lagenverhältnisse zwischen Ausgangslage des Kristalls, Deformations- und Rekristallisationstextur, welche in Analogie mit Fig. 23a und b für den Fall nicht homogen verformter Aluminiumeinkristalle als möglich erwartet werden können, illustriert schematisch Fig. 23c und d. In einem derartigen Falle gibt es im deformierten Kristall schon für die eigentlichen Lamellen (abgesehen von den Krümmungen an ihren Grenzen) *verschiedene* Lagen: ein bestimmter Flächenpol P_0 des ursprünglichen Kristalls wird deswegen mit einem kleineren oder größeren Polgebiet (ΣP) in der Walztextur korrespondieren. Der Lagenzusammenhang zwischen ΣP und P_0 wird dabei festgelegt durch Drehungen der Lamellen um verschiedene Achsen* (z. B. die Schnittlinien der wirksamen Gleitebenen mit der Oberfläche des Walzplättchens usw.), wobei im Falle mehrfacher Gleitung diese Drehungen im allgemeinen zu einer resultierenden Drehung Anlaß geben werden. Diese „Lamellenstreuung" wird jetzt weiter kompliziert zufolge der örtlichen Krümmungen der Lamellen um die senkrecht zu den Gleitrichtungen verlaufenden Krümmungsachsen, wobei im großen und ganzen Lagenverhältnisse er-

* Es sind beim Walzvorgang sowohl Druck- wie Zugkräfte wirksam. Die Orientierungsänderung einer bestimmten Gleitlamelle zufolge von Zug in der Walzrichtung wird im allgemeinen nicht genau dieselbe sein wie die zufolge von Druck senkrecht zur Oberfläche der Walzprobe (vgl. auch G. Tammann u. A. Heinzel, Stahl und Eisen **48**, 693, 1928).

wartet werden können, wie in den homogen gestauchten Einkristallscheibchen auftreten und welche den Fig. 23a und b zugrunde gelegt wurden*.

§ 27. Betrachtung der einzelnen Walz- und Rekristallisationstexturen. Von obenstehendem Gesichtspunkt aus werden jetzt die früher** bestimmten Walz- und Rekristallisationstexturen einiger Aluminiumeinkristalle aufs neue betrachtet werden. Dazu sind für zwei dieser dort untersuchten Kristalle (l. c. Nr. II und III) die schon damals veröffentlichten Walz- und Rekristallisationsaufnahmen bei senkrechter Durchstrahlung, zusammen mit den aus orientierten monochromatischen Laueaufnahmen abgeleiteten

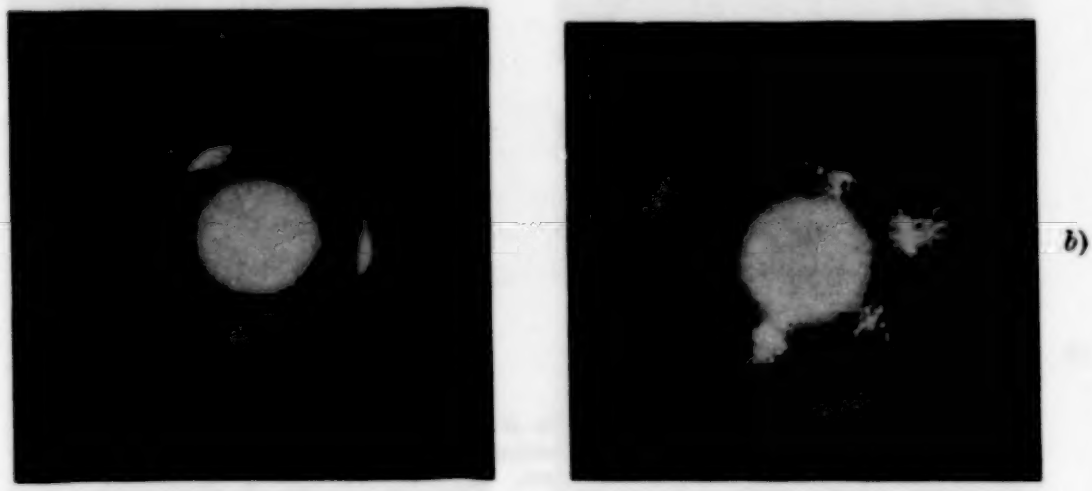


Fig. 24.
Walzaufnahme (a) und *Rekristallisationsaufnahme (b)* eines Aluminiumeinkristalls (Nr. II der Arbeit in ZS. f. Phys. **54**, 74, 1929). Walzgrad $^1/_4$, Walzrichtung vertikal.

Kubuspollagen in den beiden Texturen hier in den Fig. 24 bis 25 (Kristall II) und Fig. 26 bis 27 (Kristall III) aufs neue reproduziert.

Ein Vergleich der korrespondierenden Aufnahmen läßt schon deutlich erkennen, daß Walz- und Rekristallisationstextur in beiden Fällen voneinander verschieden sind***. Insbesondere war dabei die *Verdopplung*

* Auch die Möglichkeit, daß die ursprüngliche Pollage P_0 „zwischen" Deformations- und Rekristallisationstextur liegt, bleibt trotz der komplizierteren äußeren Beanspruchung der Kristalle bestehen. Denn auch bei Zugbeanspruchung rufen die lokalen Krümmungen der Gleitlamellen, wie schon oben hervorgehoben wurde, falls nur *eine* Gleitkombination wirksam ist, für viele Gitterebenen Lagen hervor, welche als eine Streuung der theoretischen Lage in der Richtung der ursprünglichen Lage betrachtet werden kann.

** W. G. Burgers u. J. C. M. Basart, Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen II. ZS. f. Phys. **54**, 74, 1929.

*** Es muß besonders bemerkt werden, daß aus einem Vergleich von *nur zwei* korrespondierenden Röntgenaufnahmen (z. B. bei senkrechter Durchstrahlung) des deformierten und des rekristallisierten Kristalls nur in bestimmten

der Kristallitlagen bei der Rekristallisation des Kristalls III, welche sich durch eine „Spaltung" von *jeder* der vier auf der Walzaufnahme Fig. 26a sichtbaren {200}-Reflexionen in *zwei* Reflexionsgebieten auf der Rekristallisationsaufnahme Fig. 26b zeigt, schon damals als merkwürdig aufgefallen. Die Fig. 26c und d zeigen, daß auch bei Walzung auf $^1/_8$ der ursprünglichen Dicke diese Verdopplung noch sehr deutlich ist und die

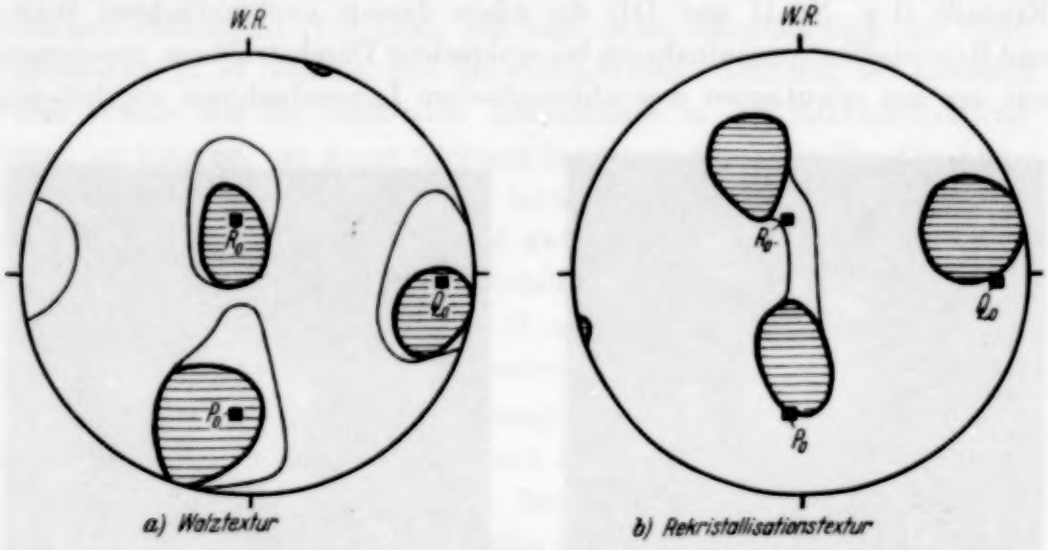


Fig. 25.
Kubuspollagen in der Walz- und Rekristallisationstextur des Kristalls II (vgl. Fig. 24). Die am dichtesten belegten Gebiete sind schraffiert. ■ Kubuspole des ursprünglichen Kristalls.

Fig. 26e und f, daß sogar bei sehr starker Walzung (von 500 auf 25 μ) die beiden Texturen noch nicht vollkommen übereinstimmen (nicht so jedenfalls, wie z. B. die Aufnahmen 20c und d bei polykristallinischem Aluminium).

Fällen schon die aus den vollständigen Polfiguren hervorgehenden Lagenverhältnisse ersichtlich sind (ein Beispiel bilden die Aufnahmen 26a und b des Kristalls III). Der Charakter der Röntgenaufnahmen wird bekanntlich bestimmt durch die relative Lage des Reflexionskreises einer bestimmten kristallographischen Ebene und der entsprechenden Polgebiete in der stereographischen Projektion (der Reflexionskreis in der stereographischen Projektion hat den „Pol" des Primärstrahls als Mittelpunkt und einen sphärischen Strahl von $90 - \Theta^0$, wo Θ = Braggscher Glanzwinkel der betreffenden Kristallfläche). Nur diejenigen Bogenstücke dieser Kreise, *welche durch Polgebiete hindurchlaufen*, geben zu korrespondierenden Teilstücken auf den Debye-Scherrer-Kreisen Anlaß. Bei einer derartigen Einfallsrichtung der Primärstrahlung, daß die Projektionskreise gerade in der Nähe der *Grenzen* von Polgebieten verlaufen, können relativ kleine Unterschiede in der Ausbreitung dieser Gebiete schon zu stark verschiedenen Aufnahmen Anlaß geben. Umgekehrt kann die Möglichkeit vorliegen, daß bei einer bestimmten Richtung der Primärstrahlung zwei verschiedene Strukturen sehr ähnliche Aufnahmen geben; diese Möglichkeit könnte vielleicht der Fall sein bei Aufnahme 10 der zitierten Arbeit: vgl. dort S. 84.

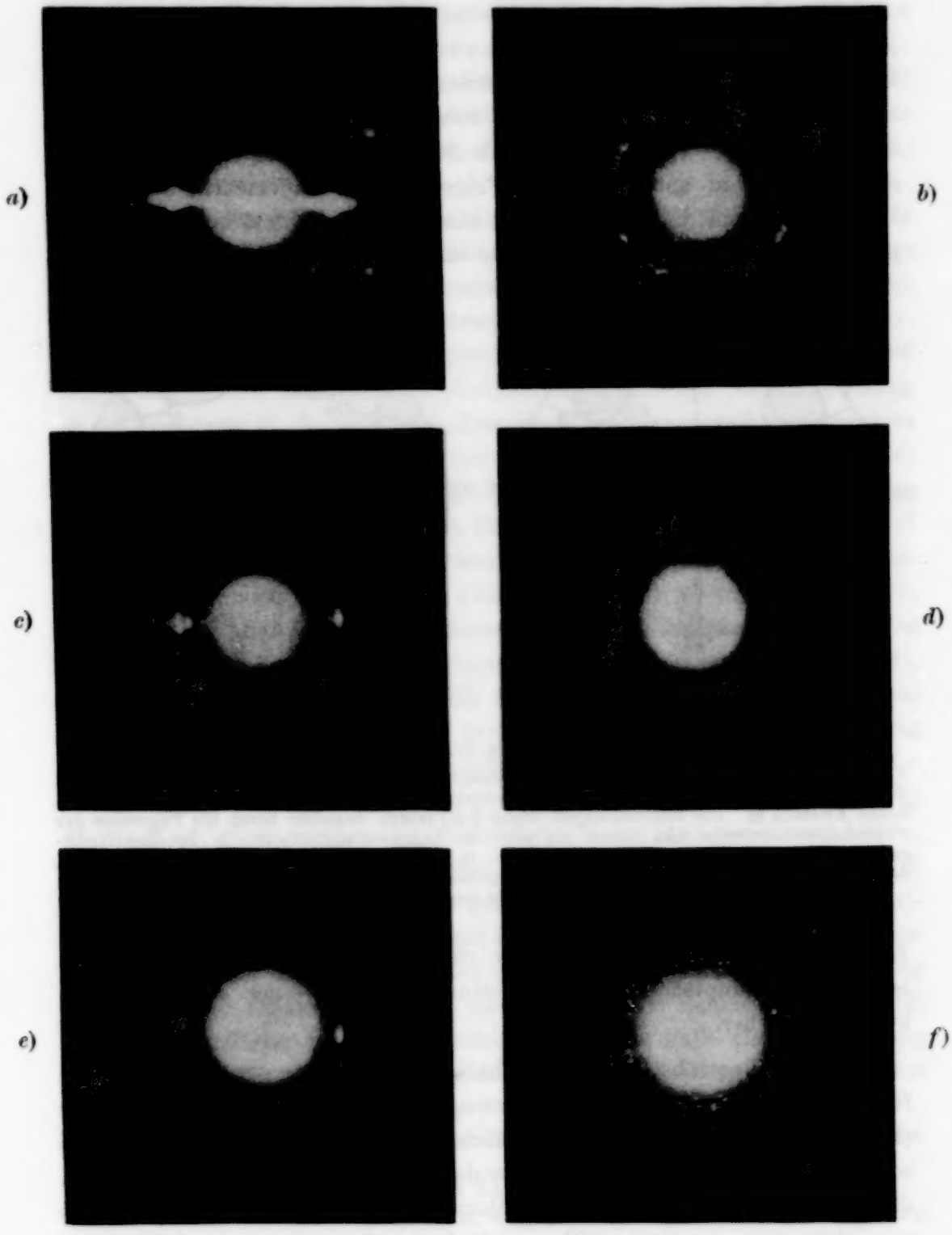


Fig. 26.

Walzaufnahmen (*a*, *c*, *e*) und *Rekristallisationsaufnahmen* (*b*, *d*, *f*) eines *symmetrisch* zur Walzrichtung und -ebene gelagerten Aluminiumkristalls (Nr. III der Arbeit in ZS. f. Phys. **54**, 74, 1929) bei verschiedenen Walzgraden, nämlich $^1/_4$ (*a*, *b*), $^1/_8$ (*c*, *d*), $^1/_{20}$ (*e*, *f*); Walzrichtung horizontal. *Verdopplung der Lagenmannigfaltigkeit bei der Rekristallisation.*

Eine Betrachtung der Projektionsfiguren 25 und 27 zeigt jetzt, daß jedenfalls ähnliche Lagenverhältnisse zwischen Walz- und Rekristallisationstextur auftreten, wie sie in Fig. 23 schematisch angegeben sind. Denn die charakteristische Eigentümlichkeit von Fig. 23c, nämlich, daß die ursprüngliche Lage P_0 des Flächenpols P annähernd eine Zwischenlage bezüglich der ihm entsprechenden Polgebiete der Deformations- und der Rekristallisationstextur bildet, trifft eben für die dichtest belegten Kubuspolgebiete in Fig. 25 (Kristall II) zu, wo P_0, Q_0 und R_0 die ursprünglichen

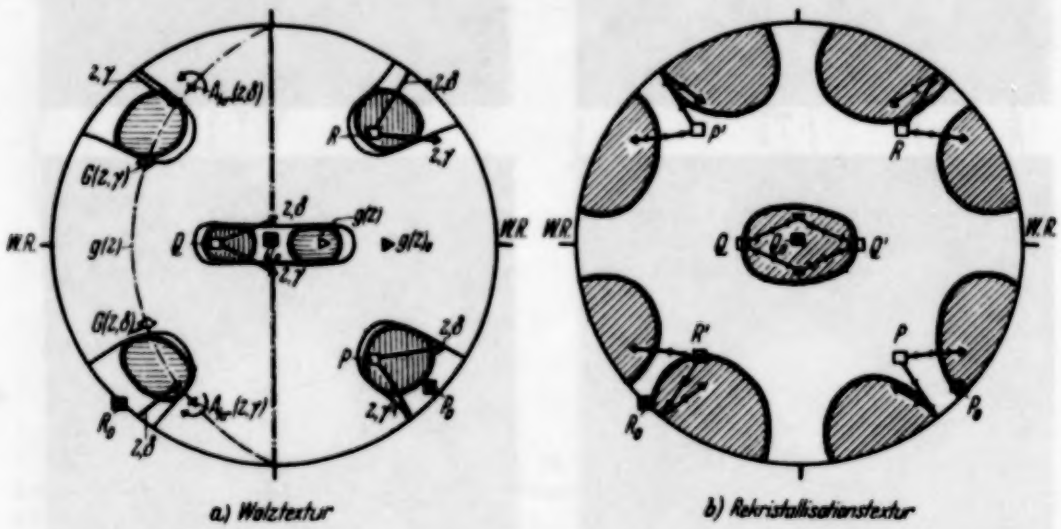


Fig. 27.

Kubuspollagen in der Walz- und Rekristallisationstextur des Kristalls III (vgl. Fig. 26); Walzgrad $^1/_4$. Die am dichtesten belegten Gebiete sind schraffiert. Kubuspole des ursprünglichen Kristalls ■. Die Pfeilrichtungen (siehe § 27) laufen ungefähr durch die Polgebiete der Rekristallisationstextur und führen die *vierfache* Lagenmannigfaltigkeit in der Rekristallisationstextur im Gegensatz zu der *zweifachen* in der Walztextur im Prinzip darauf zurück, daß *jede* dieser letzteren Lagen aus der ursprünglichen Kristallorientierung hervorgegangen ist durch *mehrfache*, in casu *doppelte* Gleitung.

Kubuspollagen angeben*. Offenbar rühren diese Gebiete maximaler Belegung also hauptsächlich von Gleitung entlang einer einzigen Gleitkombination her.

Dagegen liegen bei Kristall III ähnliche Verhältnisse vor, wie in Fig. 23d für den Fall doppelter Gleitung schematisch dargestellt ist. Die Walzlage (Fig. 27a) weist hier zwei *getrennte* Kristallitlagen (vertikal und horizontal schraffiert angegeben) auf, welche nur darauf zurückgeführt werden können, daß zufolge der Inhomogenität der Beanspruchung in verschiedenen Teilen

* Für Kristall I der früheren Arbeit (l. c. Fig. 5) trifft diese Eigentümlichkeit auch in gewissem Grade zu.

des Kristalls die Beanspruchung der wirksam gewesenen Gleitsysteme verschieden gewesen ist*.

Jedes Polgebiet der Walzlage hat sich bei der Rekristallisation (Fig. 27b) in *zwei* Polgebiete gespalten (jedenfalls die Polgebiete in der Nähe des Grundkreises; bei dem im Zentrum der Fig. 27b ist dies nicht ersichtlich, was sofort deutlich werden wird).

Diese Spaltung der zweifachen Lagenmannigfaltigkeit der Walztextur in eine vierfache in der Rekristallisationstextur ist jetzt verständlich im Zusammenhang mit der *fast symmetrischen Ausgangslage* des Kristalls. Diese ist in Fig. 28 räumlich illustriert, wobei die Bezeichnung der Gleitebenen usw. mit der in Fig. 6 korrespondiert**. Obgleich nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, welche Gleitkombinationen sich bei der Walzung in der Richtung *W. R.* betätigt haben, ist es im Zusammenhang einerseits mit der Tatsache, daß die zwei Kristallitlagen der *Walz*textur (Fig. 27a) durch Drehung um die Querrichtung nach beiden Seiten aus der Ausgangslage hervorgehen, andererseits mit dem Befund von Tammann und Heinzel (l. c.), daß die Änderung der Kristallorientierung zu Beginn der Walzverformung ähnlich wie bei einem axialen Zug in der Walzrichtung erfolgt, wahrscheinlich, daß zufolge der Inhomogenität der Beanspruchung in einem gewissen Teil des Kristalls Gleitung hauptsächlich entlang der Gleitfläche g (1), in einem anderen Teil entlang g (2) stattgefunden hat***. Nehmen wir dies an, dann wird zufolge der symmetrischen Lage der Walzrichtung (siehe Fig. 28) entlang *jeder* der beiden Flächen Gleitung entlang *zweier* Gleitrichtungen stattgefunden haben, so daß die Gleitkombinationen $(1, \alpha)$ $(1, \beta)$, $(2, \gamma)$, $(2, \delta)$ *alle* an der Walzdeformation Anteil genommen haben. Betrachten wir davon näher zwei Gleitvorgänge wie $(2, \gamma)$ und $(2, \delta)$ (vgl. Fig. 28), welche die *Gleitebene* gemeinsam haben. Der Pol dieser Gleitebene, g (2), ist in Fig. 27a für die mit P_0, Q_0, R_0 korrespondierende *Anfangslage* des Kristalls durch ▲ angegeben und mit $g\,(2)_0$ bezeichnet. Bei Gleitung entlang dieser Ebene werden die Lamellen um die Schnittlinie von g (2) mit der Oberfläche des Walzplättchens (in diesem Falle die Querrichtung $=:=:=$ in Fig. 27a) so drehen, daß die Gleitebene sich möglichst

---

* Siehe in diesem Zusammenhang G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 31—38, 1927.

** Drehung um 90° führt beide Lagen ineinander über.

*** Es muß aber bemerkt werden, daß bei nicht senkrechter Druckrichtung auch Gleitungen entlang den zwei übrigen Oktaederebenen eine analoge (resultierende) Drehung hervorrufen könnten. Die Formänderung des Kristalls beim Walzen, welche nicht in Einzelheiten untersucht wurde, würde in diesem Falle selbstverständlich eine andere sein als im ersten Falle.

parallel zur Scheibchenoberfläche stellt, also ▲ sich dem Projektionszentrum nähert und in die mit P, Q, R (□) korrespondierenden Lagen △ übergeht (die Schnittlinie der Gleitebene mit dem Projektionskugel ist, ebenso wie in den früheren Projektionsfiguren, mit — · — · — angegeben)*. Wie jetzt oben besprochen wurde, hat dabei Gleitung entlang sowohl $G(2, \gamma)$ wie $G(2, \delta)$ stattgefunden und es können Lamellenkrümmungen um die zu diesen Gleitrichtungen senkrechten Achsen $A_{Kr}(2, \gamma)$ und $A_{Kr}(2, \delta)$ (mit ↻ angegeben) erwartet werden. Die Kubuspole P, Q, R sind jetzt um $A_{Kr}(2, \gamma)$ und $A_{Kr}(2, \delta)$ um (beispielsweise) 40° im *richtigen* Sinne (welcher aus einem Vergleich mit der „räumlichen" Fig. 28 abgeleitet

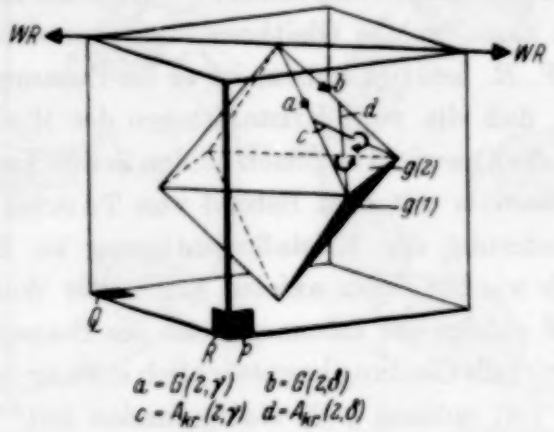


Fig. 28.
Räumliche Darstellung der Gitterlage und Walzrichtung im Kristall III (vgl. Fig. 26 und 27) vor der Walzung.

werden kann) gedreht. Es kann also erwartet werden, daß einerseits in der Walztextur das „Lagengebiet" P, Q, R, welches aus P_0, Q_0, R_0 im Wesen durch Drehung um die Querrichtung hervorgeht, in die Richtungen dieser Pfeile „gestreut" sein wird, andererseits, daß die Lagen der neuen Kristallite nach der Rekristallisation in diesen Richtungen von den Lagen im gewalzten Kristall abweichen.

In der Walztextur werden die mit jeder individuellen Pfeilrichtung verknüpften „Teilstreuungen" nicht für sich erkennbar sein und zu einer „Gesamtstreuung "zusammenschmelzen (vgl. § 24). In der Rekristallisationstextur wird dies nicht der Fall sein. Zwar durchschneiden in Fig. 27 b die gezeichneten Pfeile** die Gebiete maximaler Belegung nur mangelhaft, aber dabei muß beachtet werden, daß verschiedene Faktoren, wie a) die

* Eigentlich müßte ein ganzes *Gebiet* von △-Lagen gezeichnet werden; es wurde die Konstruktion jedoch nur für *eine* dieser Lagen ausgeführt.

** Es sind in dieser Figur auch die der zweiten Lage der Walztextur (P', Q', R') entsprechenden Pfeilrichtungen gezeichnet.

schon vorhandene Streuung der eigentlichen Lamellen in der Walztextur, b) das mögliche Auftreten von Kristalliten in Lagen, welche durch *sukzessive* Drehungen um mehrere Krümmungsachsen aus der Walzlage hervorgehen, und c) insbesondere die Unbekanntheit aller Gleitkombinationen, die bei der Walzung des Kristalls eine Rolle gespielt haben, nicht beachtet sind und schwer berücksichtigt werden können. *Es ist unserer Meinung nach also sehr wahrscheinlich, daß die Verdopplung der Walzlagen bei der Rekristallisation im Prinzip darauf zurückgeführt werden muß, daß die zweifache Lagenmannigfaltigkeit der Walztextur durch Gleitdeformation nach*

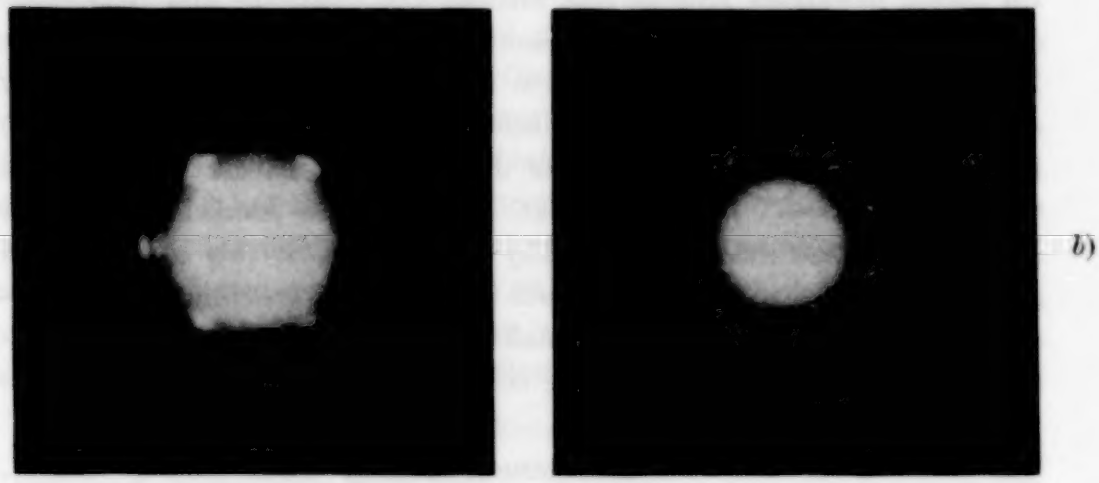


Fig. 29.

Walzaufnahme **(*a*) und** ***Rekristallisationsaufnahme*** **(*b*) eines Aluminiumkristalls, welcher in der *Ausgangs*lage eine (101)-Ebene parallel zur Plättchenebene aufwies, und wobei die Walzrichtung in dieser Ebene parallel zu [010] verlief [diese Lage wird räumlich durch Fig. 6 illustriert, wenn man sich die Walzrichtung (horizontale Richtung in den Aufnahmen) parallel zu *x y* denkt]. Die Aufnahmen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den in Fig. 21 reproduzierten korrespondierenden Aufnahmen eines sehr stark gestauchten Einkristalls.**

wenigstens vier Gleitsystemen aus der ursprünglichen Kristallage hervorgegangen ist.

Den Lagenverhältnissen, welche bei der Rekristallisation von gewalzten Aluminiumeinkristallen auftreten, liegen also analoge Gesetzmäßigkeiten zugrunde, wie bei der Rekristallisation nach homogener Stauchung auftreten. Andererseits können sie als eine Bestätigung dieser Gesetzmäßigkeiten betrachtet werden.

Das früher (ZS. f. Phys., l. c. Fig. 9) unter Umständen gefundene *Auftreten einer augenscheinlich fast regellosen Rekristallisationstextur von Aluminiumeinkristallen* kann im Zusammenhang mit dem oben Gesagten auf das Mitwirken von vielen Gleitsystemen zurückgeführt werden, welche zu ebenso vielen Kristallitlagen Anlaß geben. Sind die individuellen Gleit-

systeme dabei ungefähr gleich stark beansprucht, dann kann die resultierende Textur sehr gut fast regellos sein. Ein Beispiel dafür bildet die Rekristallisationsaufnahme Fig. 29b eines Aluminiumkristallplättchens, *dessen Ausgangslage mit der Endlage der Stauchdeformation übereinstimmt*, also eine [$\bar{1}$01]-Richtung senkrecht zur Oberfläche hat (vgl. Fig. 9 der zitierten Arbeit). Die Verhältnisse kann Fig. 6 räumlich illustrieren, wenn man sich die Walzrichtung parallel zu xy denkt. Bei der Walzung dieses Kristalls werden wohl wenigstens alle diejenigen Gleitsysteme beansprucht, welche bei starkem Stauchen eines Einkristalls betätigt werden*. Man kann also für diesen gewalzten Kristall eine analoge Deformations- und Rekristallisationstextur erwarten wie bei einem *stark gestauchten* Einkristall. Mit Hinsicht auf die schon komplizierte Rekristallisationstextur des bis nur auf $d/d_0 = 0{,}35_5$ gestauchten Scheibchens des Kristalls *A* (Fig. 18c und d) ist es nicht verwunderlich, daß hier die Rekristallisationsaufnahme einen nahezu „regellosen" Eindruck weckt. Eine gewisse Ähnlichkeit mit der Rekristallisationsaufnahme (Fig. 21b) des *sehr stark* (bis $d/d_0 = 0{,}12_5$) gestauchten Scheibchens des Kristalls *A* ist jedoch ersichtlich** und bestätigt aufs neue die Vermutung, daß auch in diesem Falle dieselben allgemeinen Gesetzmäßigkeiten gültig sind.

V. Zusammenfassung.

1. Zwecks Untersuchung des Zusammenhangs zwischen einer bestimmten Deformationstextur und der durch nachfolgende Rekristallisation erhaltenen Rekristallisationstextur wurde die Deformation und die (*Bearbeitungs-*) *Rekristallisation von äußerlich homogen gestauchten Aluminiumeinkristallen* untersucht (§ 1, § 4).

2. Die Tatsache, daß eine Drehaufnahme eines derartig deformierten Einkristalls im großen und ganzen das Aussehen einer Einkristallaufnahme hat, weist darauf hin, daß *der Hauptteil des verformten Kristalls eine bestimmte Orientierung besitzt*. Diese aus der Drehaufnahme abzuleitende Orientierung geht aus der Ausgangslage des Kristalls nach der von G. I. Taylor und W. S. Farren ausgegebenen Gitterdrehung durch einfache oder mehrfache Gleitung entlang Oktaederebenen hervor (§ 8 bis 11).

3. Es sind aber, wie aus der schon von verschiedenen Autoren beobachteten Streifung der Flecken im Lauediagramm der verformten Ein-

---

* Vgl. auch G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 31—38, 1927.

** Die korrespondierenden Walz- und Stauchaufnahmen Fig. 29a und 21a sind einander erwartungsgemäß sehr ähnlich.

kristalle hervorgeht, trotz der äußerlichen Homogenität der Verformung, nicht nur Gitterteile in dieser „theoretischen" Lage vorhanden, sondern auch andere, welche in Orientierung hiervon abweichen und eine „Streuung" der theoretischen Gitterlage hervorrufen. Diese Streuung wurde für den Fall *einfacher* Gleitung von Aluminiumeinkristallen schon von G. I. Taylor und K. Yamaguchi beschrieben und mit lokalen Krümmungen der Gleitlamellen zufolge Gleitung entlang begrenzten Gebieten der Gleitfläche in Zusammenhang gebracht (§ 3, § 5).

In der vorliegenden Arbeit wurde sie auch für den Fall *mehrfacher* Gleitung eingehend studiert, und dabei festgestellt, daß sie beschrieben werden kann als eine im großen und ganzen rund 10 bis 20° umfassende *Streuung der Gitterlage der eigentlichen Gleitlamellen um alle diejenigen Achsen, welche in bei der Deformation wirksam gewesenen Gleitebenen senkrecht zu den entsprechenden Gleitrichtungen verlaufen.* Dabei hängt der „Krümmungssinn" für jede Achse mit der korrespondierenden Gleitrichtung zusammen, wie nach Taylor und Yamaguchi (vgl. Fig. 1) bei Schiebung entlang begrenzten Gebieten der Gleitflächen zu erwarten ist, und die Streuung ist am intensivsten um diejenige Achse, welche mit dem am meisten beanspruchten Gleitsystem korrespondiert (§ 12 bis 17).

4. Durch Glühen auf 600° C während weniger Sekunden wurden die verformten Einkristalle rekristallisiert; danach wurde die Orientierung der entstandenen Kristallite statistisch aus einer großen Anzahl Schwenkaufnahmen (jede 10° umfassend) erschöpfend festgelegt. Es stellte sich heraus, daß *die neuen Kristallite bestimmte Orientierungen aufwiesen, welche aus der „theoretischen" Lage des verformten ungeglühten Kristalls durch analoge Drehungen hervorgehen, wie für die oben besprochene Gitterstreuung vor der Rekristallisation abgeleitet wurde,* jedoch mit dem Unterschied, daß das *Maximum* der Kristallitlagen, welche mit einer bestimmten Drehung korrespondierten, jetzt *nicht* mit der theoretischen Lage des ungeglühten verformten Kristalls zusammenfiel, sondern um einen beträchtlichen Winkel (rund 20 bis 60°) davon abwich (§ 18 bis 21).

5. Es wird auseinandergesetzt, wie dies erwartet werden kann auf Grund der Annahme, daß die besonderen Spannungsverhältnisse, welche bei *Gleitung entlang begrenzten Gebieten der Gleitebenen* auftreten, in der Nähe der „Enden" dieser Gebiete besonders zur Keimbildung geeignete Gitterstellen hervorrufen und im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die „Krümmung" der Gleitlamellen bei Annäherung an die Enden fortwährend zunimmt (§ 5 bis 7).

6. Die Resultate der Untersuchung machen es deshalb wahrscheinlich, daß bei Aluminium das *Auftreten der neuen Kristallite in von der Deformations-„textur" abweichender Lage* (siehe 4) *unmittelbar mit den Vorgängen, welche sich entlang den Grenzen der Gleitlamellen abspielen, verknüpft ist* und nur auftreten wird, wenn eine ausgesprochene Abgleitung entlang bestimmten Gleitlamellen stattfinden kann: *als Bedingung hierfür muß die Deformation über relativ große Gebiete homogen sein* (§ 22).

Dies ist wahrscheinlich bei der Walzung von Einkristallen annähernd der Fall, und tatsächlich lassen sich die früher hierbei gefundenen Differenzen zwischen Walz- und Rekristallisationstextur im Prinzip verständlich machen. Insbesondere trifft dies zu für die bei der Rekristallisation einer symmetrischen Walztextur wahrgenommene *Verdopplung der Lagenmannigfaltigkeit, welche sich hierauf zurückführen läßt, daß jede Lage in der Walztextur durch Gleitung entlang zweier Gleitkombinationen aus der ursprünglichen Kristallage hervorgegangen ist*: In der Rekristallisationstextur finden sich dann zufolge der oben besprochenen großen Abweichung der Lagen der neuen Kristallite von denen des deformierten Kristalls die mit jedem Gleitvorgang verknüpften Kristallitlagen gesondert vor (§ 24 bis 27).

7. Bei der *Deformation eines polykristallinischen Probestücks* dagegen ist zufolge der gegenseitigen Behinderung benachbarter Kristallite die Möglichkeit einer homogenen Deformation und der damit verknüpften Abgleitung entlang bestimmten Gleitlamellen sogar in kleinen Gebieten sehr gering, auch im Falle die Deformation „makroskopisch" homogen verläuft. Da deshalb einerseits starke *lokale* Krümmungen entlang Grenzen von Gleitlamellen nicht oder nur sehr wenig gebildet werden, andererseits aus der Schärfe der Debyelinien nach Dehlinger gefolgert werden kann, daß auch über größere Gebiete gekrümmte Gitterbereiche nicht anwesend sind, gibt es im großen und ganzen keine Gitterstellen abweichender Orientierung, welche besonders zur Keimbildung geeignet sind. In Übereinstimmung damit wurde dann auch gefunden, daß sogar für *äußerlich homogen gestauchtes polykristallinisches Aluminium*, ebenso wie dies bekanntlich für gewalztes Blech und für gezogenen Draht zutrifft, *Deformations- und Rekristallisationstextur der Hauptsache nach zusammenfallen* (§ 22 und 23, somit § 2).

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 1. November 1930.

Bestimmung der natürlichen Breite der *D*-Linien von Natrium mittels einer Kompensationsmethode.

Von **M. Weingeroff** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1930.)

In der vorliegenden Arbeit ist eine Messung der natürlichen Breite der *D*-Linien von Natrium mittels einer neuen Methode beschrieben, die auf einer Kombination der magnetischen Drehung der Polarisationsebene mit der Lichtabsorption beruht. Es zeigte sich, daß der experimentell ermittelte Wert für die natürliche Breite in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen ist, nämlich gleich $0{,}62 \cdot 10^8\ \mathrm{sec}^{-1}$; außerdem wurde durch die Methode, die in einer früheren Arbeit* beschrieben worden ist, das Gesetz der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in schwachen Feldern von ungefähr 30 Gauß in der Umgebung der *D*-Linien beim Natrium, die bekanntlich eine Hyperfeinstruktur haben, geprüft. Es ergab sich, daß die Drehung, die durch schwache Felder von etwa 30 Gauß hervorgebracht wird, praktisch proportional der Drehung ist, die bei Feldern von 1000 Gauß eintritt.

Einleitung. Die klassische Elektronentheorie der Dispersion entwickelt eine Vorstellung über Oszillatoren, die Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage unter der Wirkung einer quasielastischen Kraft ausführen. Durch die Ausstrahlung der Energie haben die Schwingungen eine Dämpfung und dies verursacht eine Verbreiterung der Emissions- und Absorptionslinien. Die Zeit τ, während welcher die Intensität des durch den Oszillator emittierten Lichtes auf den e-ten Teil sinkt, ist nach der Dispersionstheorie gleich

$$\frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_i^2}, \tag{1}$$

wo m die Masse des Elektrons, e seine Ladung und c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Die klassische Theorie beweist bekanntlich, daß eine Spektrallinie der Frequenz ν_i durch die Dämpfung verbreitert wird und nicht mehr ideal monochromatisch bleibt. Die entsprechende Breite wird als natürlich bezeichnet und ist mit der Abklingungszeit τ folgendermaßen verbunden:

$$\nu' = \frac{1}{\tau} = \frac{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_i^2}{3\,m\,c^3}. \tag{1a}$$

* M. Weingeroff, Die Änderung der Zahl der Dispersionszentren des Natriumdampfes mit der Temperatur des gesättigten Dampfes, ZS. f. Phys. **45**, 416, 1927.

Wenn die natürliche Breite in Ångströmeinheiten ausgedrückt ist, so ergibt sich, daß alle Spektrallinien dieselbe Breite haben, und zwar $1{,}18 \cdot 10^{-4}$ Å.

Vom Standpunkt der Quantentheorie aus betrachtet, ist die Intensität des Lichtes der Zahl der angeregten Atome proportional, und ihre zeitliche Verminderung muß als Resultat eines allmählichen Übergangs der angeregten Atome in Zustände solcher mit kleineren Energien angesehen werden.

Die Zeit $\tau'_{j_s j_r}$, während welcher die Intensität der durch den Übergang des Atoms aus dem Zustand j_s in den Zustand j_r bedingten Strahlung der Frequenz $\nu_{j_s j_r}$ auf den e-ten Teil sinkt, ist gleich der reziproken Wahrscheinlichkeit des Zerfalls des Zustandes j_s. Auf Grund der Quantentheorie ist die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls des Zustandes j_s und des Übergangs der Atome aus dem Zustand j_s in energetisch ärmere Zustände folgenderweise durch statistische Gewichte dieser Zustände ausgedrückt:

$$A_{j_s} = \frac{1}{\tau'_{j_s j_r}} = \sum_r \frac{g_{j_r}}{g_{j_s}} f^a_{j_r j_s} \frac{8\pi^2 e^2 \nu_i^2}{3 m c^3}, \tag{2}$$

wo g_{j_s} das statistische Gewicht des Zustandes j_s, g_{j_r} des Zustandes j_r und $f^a_{j_r j_s} = \frac{\mathfrak{N}_{j_r j_s}}{N_{j_r}}$ bedeuten: $\mathfrak{N}_{j_r j_s}$ ist hier die Zahl der klassischen Oszillatoren von der Frequenz $\nu_{j_r j_s}$ in 1 cm³, N_{j_r} ist die Zahl der Atome in 1 cm³, die sich im Zustand j_r befinden. Die Summierung wird auf alle Übergänge $s > r$ erstreckt.

Der Zusammenhang zwischen der natürlichen Breite der Spektrallinie $\nu_{j_s j_r}$ und der Abklingungszeit $\tau'_{j_s j_r}$ wird folgenderweise ausgedrückt:

$$\nu'_{j_s j_r} = \frac{1}{\tau'_{j_s j_r}}.$$

Die experimentelle Bestimmung der natürlichen Breite ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und diese Frage ist bis jetzt nicht genügend untersucht worden.

Messungen von Minkowski* führen zu einem Wert von ν', der mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Recht beträchtlich weichen die Messungen der relativen Abhängigkeit der Linienbreite von dem Dampfdruck ab, die Schütz** durchgeführt hat.

---

* R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.
** W. Schütz, ebenda **45**, 30, 1927.

Die Breite der Röntgenlinien haben Ehrenberg und Mark*, Ehrenberg und v. Susich**, Davis und Purks*** untersucht.

Diese Untersuchungen führen aber nicht zu irgendwelchen bestimmten Schlüssen. In der vorliegenden Arbeit sind Messungen der natürlichen Breite der *D*-Linien des Natriums beschrieben, die nach einer neuen Methode durchgeführt sind.

§ 1. Theoretische Grundlagen der Methode. Das Prinzip der angewandten Methode beruht auf der Kombination der Lichtabsorption mit der magnetischen Drehung der Polarisationsebene. Betrachtet man mit einem Spektroskop von geringem Auflösungsvermögen weißes Licht, das nacheinander durch einen Polarisator, eine Dampfschicht, die sich im schwachen Magnetfeld von 15 bis 30 Gauß Feldstärke befindet, und einen Analysator, der mit dem Polarisator gekreuzt ist, geschickt wird, so erscheint auf dunklem Grunde, an der Stelle, wo unter gewöhnlichen Bedingungen eine Absorptionslinie zu beobachten ist, eine helle Linie. Dies erklärt sich daraus, daß helle Streifen, welche der Drehung der Polarisationsebene um $(2n + 1)\,\pi/2$ (wo n eine ganze Zahl ist) entsprechen, wegen der Schwäche des Magnetfeldes und des geringen Auflösungsvermögens des verwendeten Spektroskops nicht getrennt zu sehen sind. Die magnetische Drehung der Polarisationsebene in der Nähe der Absorptionslinien der Dämpfe wurde zumerstenmal von Righi beschrieben; in schwachen Feldern haben diese Erscheinungen zum erstenmal Gerlach und Schütz**** beobachtet.

Wenn wir den Analysator drehen, so ist jetzt ein kontinuierliches Spektrum zu sehen, dessen Helligkeit von der Stellung des Analysators abhängig ist. Bei einer bestimmten Stellung wird die Intensität der Linie gleich der des kontinuierlichen Spektrums sein. Die helle Linie verschwindet dann.

Bei weiterer Drehung des Analysators erscheint auf dem Untergrund des kontinuierlichen Spektrums eine dunkle Linie, die bei Ausschaltung des Magnetfeldes sich weniger bemerkbar macht (es bleibt eine gewöhnliche Absorptionslinie).

Wenn der Analysator in entgegengesetzter Richtung gedreht wird, so ist dieselbe Erscheinung zu beobachten, doch verschwindet die helle Linie bei einem anderen Winkel. Zum Beispiel ist bei der Feldstärke

---

* W. Ehrenberg u. H. Mark, ZS. f. Phys. **42**, 807, 1927.
** W. Ehrenberg u. G. v. Susich, ebenda **42**, 823, 1927.
*** B. Davis u. H. Purks, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 172, 1928.
**** W. Gerlach u. W. Schütz, Die Naturwissensch. **15**, 637, 1927.

$H = 25$ Gauß und $T = 290^0$ C für die D-Linien des Natriums $\varphi_1 = 60^0$ und $\varphi_2 = 15^0$.

Diese Erscheinung wurde beobachtet und in meiner vorhergehenden Arbeit* beschrieben, aber da sie die Grundlage der ausgearbeiteten Methode der Bestimmung der natürlichen Breite von Absorptionslinien bildet, muß dies hier ausführlicher besprochen werden.

Ist der Analysator um den Winkel φ aus der Nullage gedreht, so wird im großen Abstand von der Absorptionslinie, wo praktisch keine Absorption und keine Drehung der Polarisationsebene vorkommen, die Intensität des durch den Analysator durchgegangenen Lichtes

$$J = J_\nu \cdot \sin^2 \varphi, \tag{3}$$

wo J_ν die Intensität des einfallenden Lichtes bedeutet. In der Nähe von der Absorptionslinie wird die Intensität des durchgegangenen Lichtes dem Gesetz

$$J = J_\nu [\sin^2 (\chi + \varphi)]\, e^{-4\pi \frac{l}{\lambda_0} n\varkappa} \tag{4}$$

folgen; hier bedeuten J_ν die Intensität des auf den Polarisator fallenden Lichtes, χ den Drehungswinkel der Polarisationsebene, l die Länge der absorbierenden Dampfschicht, λ_0 die Wellenlänge der Linienmitte, $n\varkappa$ den Absorptionskoeffizienten.

Die Differenz zwischen (4) und (3) bestimmt die durch die Drehung der Polarisationsebene entstehende Vergrößerung oder Verminderung der Lichtintensität der Strahlung von der Frequenz ν. Es ist leicht zu schließen, daß das Integral

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} J_\nu \left\{ \left[\sin^2 (\chi + \varphi)\right] \cdot e^{-4\pi \frac{l}{\lambda_0} n\varkappa} - \sin^2 \varphi \right\} d\nu \tag{5}$$

die Änderung der gesamten Lichtenergie bestimmt, im Vergleich zu derjenigen, die durch die absorbierende Dampfschicht ohne Drehung der Polarisationsebene durchgehen würde.

Wegen der Schwäche des magnetischen Feldes und des geringen Auflösungsvermögens des Spektroskops können die Streifen, die der Drehung um $(2n + 1)\,\pi/2$ (wo n eine ganze Zahl ist) entsprechen, nicht getrennt beobachtet werden.

Bei $A > 0$ erscheint ein Bereich des Spektrums in der Nähe der Absorptionlinie heller als alle seine übrigen Teile; auf dem dunkleren Grunde des kontinuierlichen Spektrums ist eine helle Linie zu sehen. Bei $A < 0$

* M. Weingeroff, ZS. f. Phys. **45**, 416, 1927.

ist dagegen eine dunkle Linie zu beobachten, die endlich bei $A = 0$ verschwindet.

Für den Absorptionskoeffizienten liefert die klassische Dispersionstheorie folgenden Ausdruck:

$$n\varkappa = \frac{\varrho\, \nu'}{2\, \nu_0 [4 (\nu - \nu_0)^2 + \nu'^2]}. \tag{6}$$

Hier bedeuten:

$$\varrho = 4\pi \frac{e^2}{m} \mathfrak{N},$$

$\mathfrak{N}$ die Zahl der Dispersionszentren in 1 cm³, ν_0 die Frequenz der Linienmitte, ν' die Breite der Absorptionslinie, dabei ist $\nu' = \nu'_D + \nu'_{st}$, wo ν'_D durch natürliche Dämpfung, ν'_{st} durch Stöße der absorbierenden Atome bedingt ist. Beim höheren Druck des absorbierenden Dampfes wird ν'_{st} viel größer als ν'_D; bei niedrigeren Drucken ist ν'_{st} dagegen kleiner als ν'_D. Wenn Fremdgase aus dem Gefäß, in dem sich der absorbierende Dampf befindet, entfernt werden, und der Dampfdruck vermindert wird, so kann man die Stoßverbreiterung zum Verschwinden bringen.

Die Breite ν' ist doppelt so groß wie der Abstand, auf dem der Absorptionskoeffizient von seinem Maximalwert auf die Hälfte sinkt. Dabei ist zu beachten, daß die Abhängigkeit (6) den Dopplereffekt nicht berücksichtigt. An den Rändern der Absorptionslinie beeinflußt der Dopplereffekt die Intensitätsverteilung nicht merkbar.

Wenn die Intensitätsverteilung in der Absorptionslinie vom Dopplereffekt beeinflußt wird, so ändert sich der Absorptionskoeffizient $e^{-\frac{m'}{(\nu-\nu_0)^2}}$ proportional, wo ν_0 die Frequenz der Linienmitte und m' von $(\nu - \nu_0)$ unabhängig sind. Wenn dagegen die Linienverbreiterung durch die Stöße der absorbierenden Atome und durch die Dämpfung verursacht wird, so ist der Absorptionskoeffizient $(\nu - \nu_0)^2$ umgekehrt proportional; mit anderen Worten bedeutet dies, daß der Einfluß des Dopplereffekts mit dem Abstand von der Linienmitte sich bedeutend rascher vermindert, als der Einfluß von Stößen und Dämpfung. Bei einem bestimmten Dampfdruck ist es möglich, eine solche Länge der absorbierenden Dampfschicht zu wählen, daß in dem Spektralbereich, wo der Einfluß des Dopplereffekts beträchtlich ist, eine praktisch vollkommene Lichtabsorption stattfindet*.

Dabei ist zu bemerken, daß im Bereich der vollkommenen Absorption (für nicht besonders verbreiterte Linien) $4 (\nu - \nu_0) \gg \mu_0$ ist; deswegen

---

* Siehe darüber R. Minkowski, l. c.

darf der Ausdruck (6) vereinfacht und folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$n\varkappa = \frac{\varrho\, \nu'}{8\, \nu_0 (\nu - \nu_0)^2}. \tag{7}$$

Wenn sich die absorbierende Dampfschicht in einem Magnetfeld befindet, so wird der Absorptionskoeffizient, im Falle normaler Zeemanaufspaltung, folgendermaßen ausgedrückt:

$$n\varkappa = \frac{\frac{1}{2}\varrho\, \nu'}{2\, \nu_0 [4 (\nu - \nu_0 + \mu_0)^2 + \nu'^2]} + \frac{\frac{1}{2}\varrho\, \nu'}{2\, \nu_0 [4 (\nu - \nu_0 - \mu_0)^2 + \nu'^2]}.$$

Hier bedeutet μ_0 die magnetische Aufspaltung. Für nicht zu starke Felder (z. B. 1000 Gauß) kann μ_0 im Vergleich mit $(\nu - \nu_0)$ vernachlässigt werden, da in dem Spektralbereich, wo die Lichtabsorption nicht vollkommen ist, $(\nu - \nu_0) \gg \mu_0$ wird.

Der Ausdruck (7) ist deswegen auch in solchen Fällen zu benutzen, wo sich der absorbierende Dampf in nicht zu starkem Felde befindet. Die magnetische Drehung der Polarisationsebene (die theoretischen Grundlagen wurden von Voigt entwickelt und von Kuhn* vervollkommnet) ist auszudrücken:

$$\chi = -\frac{l\, \varrho\, a\, H}{4\, c\, (\nu - \nu_0)^2}. \tag{8}$$

Hier haben l, ϱ, c und $(\nu - \nu_0)$ ihre oben angegebene Bedeutung, H ist die in Gauß gemessene Stärke des magnetischen Feldes und a ist der durch den Typus der Zeemanaufspaltung bestimmte Koeffizient. Über die Erläuterung dieses Koeffizienten wird im nachstehenden berichtet. Der Ausdruck (8) ist richtig unter denselben Bedingungen wie der Ausdruck (7). Setzt man in den Ausdruck (5) die Werte von $n\varkappa$ und χ ein, so ergibt sich

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} J_\nu \left\{ \left[\sin^2 \left(\frac{l\, \varrho\, a\, H}{4\, c\, (\nu - \nu_0)^2} + \varphi \right) \right] \cdot e^{-\frac{l\, \varrho\, \nu'}{4\, c\, (\nu - \nu_0)^2}} - \sin^2 \varphi \right\} d\nu^{**}. \tag{9a}$$

Wenn $\dfrac{l\, \varrho\, a\, H}{4\, c\, (\nu - \nu_0)^2} = \dfrac{1}{z^2}$ gesetzt wird und J_ν, die Intensität des einfallenden Lichtes, im engen Bereich des kontinuierlichen Spektrums neben der Absorptionslinie als konstant angesehen wird, da bei kleinen

---

* W. Kuhn, Math.-Phys. Mitt. d. Dän. Akad. (7) **12**, 11, 1926.

** Da χ Argument der Funktion $\sin^2$ ist, kann man das Vorzeichen weglassen, denn φ kann negativ oder positiv sein.

Feldstärken merkbare Drehung der Polarisationsebene nur neben der Absorptionslinie stattfindet, so ist

$$A = J_0 \sqrt{\frac{l \varrho a H}{4c}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \left[\sin^2 \left(\frac{1}{z^2} + \varphi \right) \right] \cdot e^{-\frac{\nu'}{a H z^2}} - \sin^2 \varphi \right\} dz. \qquad (9)$$

Aus diesem Ausdruck kann man schließen, daß der Zuwachs der Lichtmenge $\sqrt{l \varrho H}$ proportional ist, und daß die Größe des Winkels φ, bei dem A gleich Null ist, von l und ϱ unabhängig wird. Nach der Auflösung des Integrals kann ν' berechnet werden, vorausgesetzt, daß der Kompensationswinkel φ_0 und Feldstärke H, bei denen A gleich Null wird, experimentell bestimmt sind. A ist gleich Null bei zwei der Größe und des Vorzeichens nach verschiedenen Werten des Winkels φ_0. Es entsteht dadurch eine

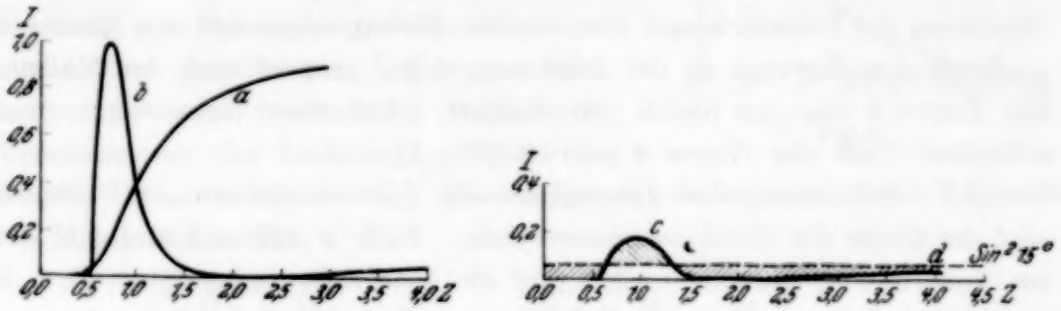


Fig. 1.

Möglichkeit der Kompensation durch Bewegung des Analysators in die Richtung der Drehung der Polarisationsebene und im entgegengesetzten Sinne.

Auf der Fig. 1 ist dies erläutert, dabei stellt die Kurve a die Funktion

$$J = J_0 e^{-4\pi \frac{l}{\lambda_0} n z} = J_0 e^{-\frac{\nu'}{a H z^2}}$$

dar, für den speziellen Fall, wo $\nu'/aH = 1$ ist. (Werte der Funktion sind auf der Ordinate aufgetragen.) Die Kurve b stellt die Funktion

$$\sin^2 \left(\frac{1}{z^2} + \varphi \right) \quad \text{bei} \quad \varphi = -15^0$$

dar. Das negative Vorzeichen deutet darauf, daß der Analysator in entgegengesetzter Richtung gedreht wurde als die Polarisationsebene. Die Intensitätsverteilung des durch den Analysator durchgehenden Lichtes wird durch die Multiplikation der Kurven a und b bestimmt (siehe Kurve c). Der Inhalt der gestrichelten Flächen, die unterhalb der $\sin^2 15^0$ ent-

sprechenden Kurve d liegen, bestimmt die Verminderung der Lichtenergie. Die Ursache dieser Verminderung liegt in der Drehung der Polarisationsebene. Der Inhalt der gestrichelten Flächen dagegen, die oberhalb der $\sin^2 15^0$ entsprechenden Kurve d liegen, stellen den Zuwachs der Lichtenergie dar. Im Falle, daß die oberen Flächen den unteren gleichen, muß A gleich Null werden und die Linie auf dem Grunde des kontinuierlichen Spektrums verschwinden.

Das Gesetz der Intensitätsverteilung

$$J = J_0\left[\sin^2\left(\frac{l\varrho a H}{4c(\nu-\nu_0)^2}+\varphi\right)\right]\cdot e^{-\frac{l\varrho\nu'}{4c(\nu-\nu_0)^2}}$$

ist dadurch zu prüfen, daß ν' bei verschiedenen Feldstärken ermittelt wird; bei der Erhöhung des Magnetfeldes vergrößert sich der Spektralbereich, indem merkbare Drehung der Polarisationsebene stattfindet. Die Erhöhung der Feldstärke auf den n-fachen Betrag vergrößert den Abszissenmaßstab der Kurve a in der Zeichnung $1\sqrt{n}$ proportional, der Maßstab der Kurve b dagegen bleibt unverändert. Auf diese Weise werden verschiedene Teile der Kurve a geprüft (Fig. 1).

§ 2. Berechnung der Abhängigkeit der Linienbreite von der Feldstärke und der Größe des Kompensationswinkels. Falls $\nu'/aH = b$ und $1/z^2 = x$ im Ausdruck (9) gesetzt werden und die Integration ausgeführt wird, so ergibt sich folgendes:

$$A = -\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,b + \frac{\sqrt{2\pi}}{4}\cos 2\varphi\sqrt{\sqrt{b^2+4}+b} + \frac{\sqrt{2\pi}}{4}\sin 2\varphi\sqrt{\sqrt{b^2+4}-b}. \quad (10)^*$$

Dabei ist der Proportionalitätsfaktor, der nicht wesentlich ist, weggelassen. Die Funktion A ist graphisch darzustellen, indem auf der Abszissenachse angenommene Werte von $b = \nu'/aH$ und auf der Ordinatenachse nach dem Ausdruck (10) berechnete Werte von A, die einem bestimmten Winkel $\varphi = \text{Const}$, in der Funktion A entsprechen, aufgetragen werden.

So wird eine Kurvenschar konstruiert, bei der jedem gegebenen Wert von φ eine Kurve entspricht.

Der Wert, bei dem die Abszissenachse durch die Kurve geschnitten wird, entspricht der Lösung der Gleichung $A = 0$. In der Fig. 2 sind auf der Ordinate die Werte $b = \nu'/aH$ aufgetragen, die durch die Schnittpunkte der Kurven mit der Abszisse bestimmt sind; auf der Abszissenachse sind entsprechende Werte von φ_0 aufgetragen, wodurch

---

* Bei der Berechnung des Integrals A haben mir Hilfe geleistet die Herren A. Stoscharoff und A. Lissütin, wofür ich ihnen hier meinen innigsten Dank ausspreche.

eine neue Kurve entsteht. Mit dieser Kurve ist für jeden aus dem Experiment ermittelten Winkel φ_0 der Wert von $b = \nu'/aH$ zu finden und daraus auch ν' zu berechnen.

Bei einer Reihe von Messungen der Breite der D-Linien des Natriums war es bequem, mit einer solchen Spaltbreite des Spektroskops zu arbeiten, die die beiden D-Linien ungetrennt erscheinen läßt.

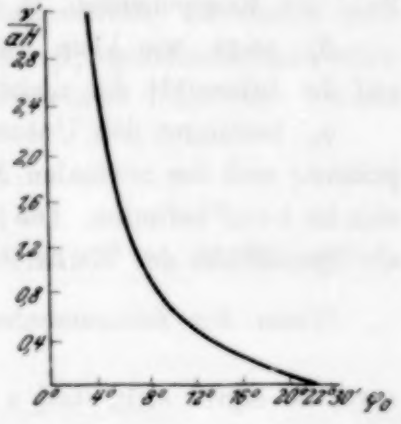


Fig. 2.

In diesem Falle unterscheidet sich der Kompensationswinkel von dem Kompensationswinkel der getrennten Linien, da die Linien D_1 und D_2 verschiedene magnetische Aufspaltungen besitzen. Der Zuwachs der Lichtenergie, der dank der Drehung der Polarisationsebene neben der einen von den beiden Linien entsteht, muß bei einem bestimmten Winkel die Verminderung der Lichtmenge neben der zweiten Linie kompensieren. Die Bedingung dafür wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\sqrt{\frac{l\,\varrho_1\,a_1 H}{4c}}\,A\left(\frac{\nu'}{a_1 H}\right) + \sqrt{\frac{l\,\varrho_2\,a_2 H}{4c}}\,A\left(\frac{\nu'}{a_2 H}\right) = 0,$$

wo a_1 der Linie D_1 und a_2 der Linie D_2 entsprechen, $\varrho_1 = 4\pi e^2/m\,\mathfrak{N}_1$ und $\varrho_2 = 4\pi e^2/m\,\mathfrak{N}_2$; hier bedeuten $\mathfrak{N}_1$ die Zahl der D_1-Dispersionszentren und $\mathfrak{N}_2$ der D_2-Zentren. Unter Berücksichtigung, daß $\varrho_2 = 2\,\varrho_1$ ist, ergibt sich:

$$\sqrt{\frac{l\,\varrho_1\,a_1 H}{4c}}\left[A\left(\frac{\nu'}{a_1 H}\right) + \sqrt{2\frac{a_2}{a_1}}\,A\left(\frac{\nu'}{a_2 H}\right)\right] = 0. \qquad (11)$$

Diese Gleichung wird ebenso gelöst wie die Gleichung (10). Aus der Fig. 2 ist zu schließen, daß bei $\varphi \simeq 11^0$ der relative Fehler der Bestimmung von $b = \nu'/aH$, der aus dem Fehler der Messung des Winkels φ_0 entsteht, seinen minimalen Wert hat.

Der zu erwartende Wert der natürlichen Breite ist von der Größenordnung $10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$. Auf Grund der dem Winkel $\varphi_0 \simeq 11^0$ entsprechenden Beziehung $\nu'/aH \simeq 0{,}5$ kann die für eine genauere Messung der Breite vorteilhafteste Feldstärke geschätzt werden. Die Schätzung zeigt, daß eine solche Feldstärke 10 bis 15 Gauß beträgt.

§ 3. Bestimmung des Koeffizienten a. Kuhn* zeigte, daß die Drehung der Polarisationsebene neben einer isolierten Linie der Frequenz ν_0 dem Gesetz

$$\chi = -\frac{\pi l N f_0 e^2 \alpha}{m c (\nu - \nu_0)^2} \sum_s \alpha_s \beta_s \tag{12}$$

folgt. Hier bedeuten $\alpha = He/2mc$ normale Zeemanaufspaltung, s die Zahl der Komponenten, in die die Linie im Magnetfeld zerfällt.

β_s zeigt, wie klein die Intensität der s-ten Komponente in bezug auf die Intensität der nicht aufgespaltenen Linie ist.

α_s bestimmt den Unterschied zwischen dem Abstand der s-ten Komponente und der normalen Aufspaltung α. N ist die Zahl der Atome, die sich im 1 cm³ befinden. Die früher von Voigt angegebenen Formeln können als Spezialfälle der Kuhnschen Formeln betrachtet werden.

Wenn der Zusammenhang (12) mit $\chi = -\frac{l \varrho a H}{4 c (\nu - \nu_0)^2}$ verglichen wird, so ergibt sich, daß $a = \frac{e}{2mc} \sum_s \alpha_s \beta_s$ ist. Um ν' zu bestimmen, müssen der Kompensationswinkel und die entsprechende Feldstärke H ermittelt werden. Außerdem ist die Kenntnis des Aufspaltungstypus der zu untersuchenden Linie nötig. Für die in dieser Arbeit untersuchten D-Linien des Natriums ist der Typus der Aufspaltung nur für Felder, die nicht kleiner als 1000 Gauß sind, gut bekannt, für schwache Felder der Größenordnung von etwa 30 Gauß sind die Aufspaltung und mit ihr zusammen auch a unbekannt. In der letzten Zeit wurde es bekannt**, daß die D-Linien eine Hyperfeinstruktur haben. Der Abstand der Hyperfeinstrukturkomponenten ist ungefähr 0,02 Å ($1 \cdot 10^{10}$ sec^{-1}). In schwachen Feldern, die eine kleinere Aufspaltung als der Abstand zwischen den Hyperfeinstrukturkomponenten erzeugen (Felder von etwa 30 Gauß Stärke rufen eine normale Aufspaltung $\alpha = \frac{He}{2mc}$ hervor, die $^1/_{35}$ dieses Abstandes gleich ist), kann jede Komponente ihre eigene Zeemanaufspaltung haben. In stärkeren Feldern von der Größenordnung etwa 1000 Gauß, in denen die magnetische Aufspaltung von derselben Größe wie der Abstand der Komponenten ist, kann eine Veränderung der Aufspaltung der Hyperfeinstrukturkomponenten stattfinden (Paschen-Back-Effekt). Wenn keine Hyperfeinstruktur da wäre, könnte jede D-Linie des Natriums (D_1 und D_2) ihre eigene Aufspaltung

* W. Kuhn, Math.-Phys. Mitt. d. Dän. Akad. (7) **12**, 11, 1926.

** H. Schüler, Die Naturwissensch. **16**, 512, 1928; L. Dobrezow u A. Terenin, ebenda **16**, 656, 1928.

haben. Die Hyperfeinstruktur aber verursacht, daß jede Komponente dieser Aufspaltung aus einem schmalen Dublett besteht. Auf diese Weise kann sich das gesamte Bild der Aufspaltung und mit ihr zusammen auch der Koeffizient a bei der Änderung der Feldstärke verändern. Es soll nun der Koeffizient a für eine Linie, die eine Hyperfeinstruktur hat, berechnet werden. Es bestehe die Linie aus i Komponenten und jede Komponente spalte sich im Magnetfeld in s Komponenten, die durch Aufspaltungs- und Intensitätskoeffizienten α_s und β_s gekennzeichnet sind.

Die magnetische Drehung der Polarisationsebene folgt dem Gesetz

$$\chi = \frac{l\nu}{2c}(n_- - n_+), \tag{12a}$$

wo n_- der Brechungsindex der rechtspolarisierten und n_+ der linkspolarisierten Welle sind.

Kuhn hat gezeigt, daß

$$n_{\pm}^i - 1 = \frac{\pi N f_i e^2}{m\nu} \sum_{s_i} \frac{\beta_{s_i}}{(\nu - \nu_i) \mp \alpha\alpha_{s_i}}, \tag{13}$$

wo $n_{\pm}^i$ den Brechungskoeffizienten bedeutet, der durch die s-te Aufspaltungskomponente der i-ten Hyperfeinstrukturkomponente bedingt ist.

Wenn eine Summierung nach i ausgeführt wird, so ist

$$n_{\pm} - 1 = \sum_i \frac{\pi N f_i e^2}{m\nu} \sum_{s_i} \frac{\beta_{s_i}}{(\nu - \nu_i) \mp \alpha\alpha_{s_i}}. \tag{14}$$

Hier bedeutet $n_{\pm}$ die durch alle Aufspaltungskomponenten bedingten Brechungskoeffizienten für die rechts- und linkspolarisierten Wellen.

Setzt man (14) in (12a) ein, so kann das Gesetz der Drehung der Polarisationsebene folgenderweise ausgedrückt werden:

$$\chi = -\sum_i \frac{\pi l N f_i e^2 \alpha}{mc} \sum_{s_i} \frac{\alpha_{s_i}\beta_{s_i}}{(\nu - \nu_i)^2 - \alpha^2\alpha_{s_i}^2}. \tag{14a}$$

Bei der Berücksichtigung der Ungleichung $(\nu - \nu_0)^2 \gg \alpha^2\alpha_{s_i}^2$, die in dem Spektralgebiet unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit nicht richtig ist, wo eine praktisch vollkommene Absorption herrscht, kann Formel (14a) vereinfacht werden, und zwar

$$\chi = -\sum_i \frac{\pi l N f_i e^2 \alpha}{mc} \sum_{s_i} \frac{\alpha_{s_i}\beta_{s_i}}{(\nu - \nu_i)^2}$$

oder

$$\chi = -\sum_i \frac{\pi l N f_i e^2 \alpha}{mc(\nu - \nu_i)^2} \sum_{s_i} \alpha_{s_i}\beta_{s_i}. \tag{15}$$

Es sei dieser Ausdruck für den Fall der Hyperfeinstrukturkomponenten der einen der *D*-Linien des Natriums verwendet. Die Komponenten der Hyperfeinstruktur liegen sehr nahe nebeneinander — der Abstand ist etwa 0,02 Å. Für einen genügend großen Abstand von ihrem Schwerpunkt, dessen Frequenz mit ν_0 bezeichnet sei, ist in Formel (15) $(\nu - \nu_i)^2$ durch $(\nu - \nu_0)^2$ zu ersetzen. Eine Schätzung zeigt, daß in solchen Gebieten, wo diese Verwechslung nicht erlaubt ist, eine praktisch vollkommene Lichtabsorption herrscht. $(\nu - \nu_0)$ kann vor $\sum$ gesetzt werden.

$$\chi = -\frac{\pi l e^2 \alpha}{m c (\nu - \nu_0)^2} \sum_i N f_i \sum_{s_i} \alpha_{s_i} \beta_{s_i}. \tag{16}$$

Ferner sei $N f_i = \mathfrak{N}_i = \frac{\varrho_i m}{4 \pi e^2}$, $\mathfrak{N}_i = K_i \mathfrak{N}_0$ und $\varrho = 4 \pi \frac{e^2}{m} \mathfrak{N}_0$ gesetzt. Hier bedeuten $\mathfrak{N}_i$ die Zahl der klassischen Oszillatoren von der Frequenz ν_i; $\mathfrak{N}_0$ die Zahl der klassischen Oszillatoren für alle Hyperfeinstrukturkomponenten zusammengerechnet.

Beim Vergleich der Formel (16) mit Formel $\chi = -\frac{l \varrho a H}{4 c (\nu - \nu_0)^2}$ ergibt sich, daß $a = \frac{e}{2 m c} \sum_i K_i \sum_{s_i} \alpha_{s_i} \beta_{s_i}$ ist. D. h. a ist nicht nur vom Typus der Aufspaltung, sondern auch von dem Charakter der Hyperfeinstruktur abhängig. In § 2 wurde gezeigt, daß, um maximale Genauigkeit bei der Bestimmung der Breite ν' zu erreichen, die Messungen in schwachen Feldern von etwa 30 Gauß ausgeführt werden müssen. Aus den Experimenten und theoretischen Überlegungen sind α_{s_i}, β_{s_i} und s_i für Felder von 1000 Gauß und höher bekannt, für schwache Felder dagegen unbekannt, da die Berechnung von α_{s_i}, β_{s_i} und s_i unmöglich ist, weil das mit diesen Größen verbundene Kernmoment des Natriumatoms nicht ermittelt ist.

Um Unbestimmtheit bei der Untersuchung der Breite zu vermeiden, ist es notwendig, die oben beschriebene Methode so zu modifizieren, daß es möglich wird, auch starke Felder, für die a bekannt ist, zu verwenden.

Eine brauchbare Modifikation der Methode kann in folgendem bestehen. Zwei Rohre von verschiedener Länge l_1 und l_2 stehen hintereinander, sind durch eine Rohrleitung verbunden, befinden sich in gleichem Temperaturzustand und enthalten Natriumdampf von gleichem Druck. Das kürzere Rohr befindet sich in einem Magnetfeld von etwa 1000 Gauß Stärke, für das a bekannt ist. Schickt man durch diese Rohre linearpolarisiertes Licht, so wird die Absorption durch beide Rohre bedingt, die Drehung der Polarisationsebene findet dagegen nur im kürzeren Rohre statt (siehe Fig. 3).

Für diesen Fall müssen die Formeln (3) und (4) in folgender Weise umgeschrieben werden:

$$J = J_\nu \left[\sin^2\left(\frac{l_1 \varrho a H}{4c(\nu-\nu_0)^2} + \varphi\right)\right] \cdot e^{-\frac{(l_1+l_2)\varrho\nu'}{4c(\nu-\nu_0)^2}},$$

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} J_\nu \left\{\left[\sin^2\left(\frac{l_1 \varrho a H}{4c(\nu-\nu_0)^2} + \varphi\right)\right] \cdot e^{-\frac{(l_1+l_2)\varrho\nu'}{4c(\nu-\nu_0)^2}} - \sin^2\varphi\right\} d\nu,$$

$$A = J_0 \sqrt{\frac{l_1 \varrho a H}{4c}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{\left[\sin^2\left(\frac{1}{z^2} + \varphi\right)\right] \cdot e^{-\frac{(l_1+l_2)\nu'}{l_1 a H z^2}} - \sin^2\varphi\right\} d\nu.$$

ν' ist zu berechnen, wenn der entsprechende Kompensationswinkel φ_0 und auch $\frac{l_1+l_2}{l_1}$ bestimmt sind. Die Spule, in der sich das kurze Rohr befindet, erzeugt auch im langen Rohre ein Magnetfeld. Wenn das lange Rohr vom kürzeren genug entfernt ist, so ist es möglich, dieses Feld mit

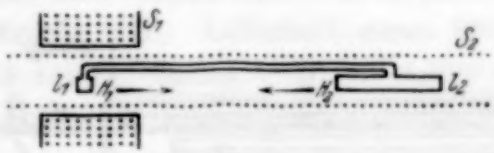


Fig. 3.

einer Spule S_2 zu kompensieren, mit der ein zweites Feld von umgekehrter Polarität erzeugt wird. Die Stärke dieses Feldes muß gleich sein dem Mittelwert H des Feldes, welches an der Stelle herrscht, wo sich das längere Rohr befindet, und durch die Spule S_1 erzeugt wird. $\overline{H} = \frac{\int_{f_1}^{f_2} H\,df}{f_2 - f_1}$, wo f_1 die Entfernung des kurzen Rohres bis zum vorderen Ende des langen Rohres und f_2 bis zum hinteren Ende darstellt.

Es ist aber möglich, ν' auch mittels schwacher Magnetfelder zu bestimmen, indem man den Wert des Koeffizienten a als Funktion des Feldes durch spezielle Experimente feststellt. Diese Bestimmung kann durchgeführt werden mit einer Methode, mit der die relative Änderung der Zahl der Dispersionszentren des gesättigten Natriumdampfes schon untersucht wurde*. Zwei verschieden lange miteinander verbundene Rohre enthalten Natriumdampf von demselben Druck. Die Rohre befinden sich in

* M. Weingeroff, ZS. f. Phys. **45**, 416, 1927.

entgegengerichteten Magnetfeldern von verschiedener Stärke. Das eine Rohr befindet sich im Magnetfeld von etwa 1000 Gauß, das andere von etwa 30 Gauß. In den ausgeführten Experimenten waren $l_2 = 168$ und $l_1 = 5$ mm. Wenn linearpolarisiertes Licht durch diese Rohre hindurchgeschickt wird, so ist die Polarisationsebene nach dem Ausgang des Lichtes aus dem ersten Rohre um den Winkel $\chi_1 = -\frac{l_1 \varrho a_1 H_1}{4c(\nu - \nu_0)^2}$ gedreht, und das zweite Rohr, das sich im entgegengesetzten Felde befindet, wird eine entgegengesetzte Drehung hervorrufen: $\chi_2 = +\frac{l_2 \varrho a_2 H_2}{4c(\nu - \nu_0)^2}$; a_1 entspricht dabei dem Felde H_1, a_2 dem Felde H_2. Die Felder können so gewählt werden, daß $|\chi_1| = |\chi_2|$ ist, und daß die helle Linie, deren Entstehung im vorigen Paragraphen beschrieben ist, auf dem Untergrund des kontinuierlichen Spektrums verschwindet. Aus der Gleichheit der Winkel χ_1 und χ_2 folgt, daß $\frac{a_1 H_1}{a_2 H_2} = \frac{l_2}{l_1}$ ist; daraus ist es möglich, a_2 zu bestimmen, wenn a_1, H_1, H_2, l_1 und l_2 bekannt sind. Damit genügt die Anpassung

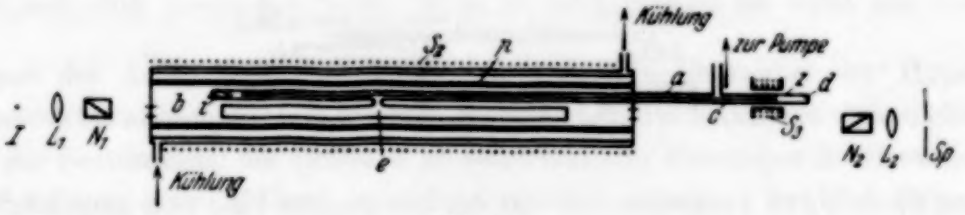


Fig. 4.

der Felder H_1 und H_2, bei denen die helle Linie verschwindet, um den Koeffizienten a zu ermitteln.

§ 4. Versuchsanordnung. Weißes Licht von einer Punktlampe J (Fig. 4) wird durch eine Linse L_1 in ein paralleles Bündel konzentriert, durch ein Nicolsches Prisma N_1 polarisiert, durch das Rohr l (140 cm lang), welches Natriumdampf enthält, und durch einen Analysator N_2 hindurchgeschickt.

Das aus dem Analysator austretende Licht wird durch eine zweite Linse L_2 auf den Spalt eines Spektroskops Sp konzentriert. Das Rohr l hatte flache, angeschweißte Fenster. An dieses Rohr waren zwei andere, schmalere Rohre a und b angeschweißt. Das Rohr a diente zur Verbindung des Systems mit der Evakuierungspumpe; in das Rohr b wurde Natrium eingebracht. Um die Evakuierung des Natriumdampf enthaltenden Rohres leichter zu erzielen und die Destillation in kältere Teile des Systems dabei zu vermeiden, war das Rohr mit einem Ver-

schluß p versehen. Im Rohre b, in der Nähe der Verbindungsstelle mit dem Rohre l, ist eine kleine Verengung vorgesehen, in die ein entsprechender Glaspfropfen p eingepaßt ist. Auf einem Röhrchen c von etwa 2 mm Durchmesser, das das Pfröpfchen trägt, ist ein Eisenzylinder z befestigt. Mit einer Spule S_3, die von außen auf das Rohr d aufgesetzt werden kann, ist es möglich, das Pfröpfchen p zu bewegen und den Verschluß zu öffnen bzw. zu schließen. Das Vakuum wurde mit einer Quecksilberdampfpumpe erzeugt; zur Entfernung der Spannungen im Glase, die eine Doppelbrechung hervorrufen, wurden die Endplatten des Rohres l erhitzt und langsam abgekühlt. Das Natrium wurde im Vakuum destilliert und in eine kleine Ampulle i hineingetrieben, die dann abgeschmolzen und ins Rohr b eingelegt wurde. Durch schnelle Bewegung der Spule S_3 und des Rohres c wurde nach der Entgasung des Systems die Ampulle zerbrochen. Dadurch ist es möglich gewesen, Gasreste zu entfernen und ein gutes Vakuum zu erzeugen.

Das Rohr l befand sich in einem Kupferrohr von 170 cm Länge, 4,5 cm Durchmesser und mit einer Wandstärke von 4,5 mm, um das eine bifilare Heizwicklung angebracht war. Außerhalb dieses Ofens befand sich eine Messinghülse, auf die zur Erzeugung des Magnetfeldes ein isolierter Kupferdraht von 1 mm Durchmesser aufgewickelt war. Der Verschluß der Enden des Ofens bestand aus Glasscheiben. Die Temperatur wurde auf der gesamten Länge des Ofens auf 2^0 konstant gehalten. Um die Destillation des Dampfes zu vermeiden, war die Stelle, wo sich die Ampulle mit Natrium befand, um etwa 5^0 tiefer als andere Teile des Ofens gehalten. Der Dampfdruck wurde auf solche Weise durch die tiefste Temperatur bedingt.

Zur Untersuchung der Feldabhängigkeit des Koeffizienten a, nachdem die Experimente mit dem beschriebenen Rohre beendigt waren, wurden in den Ofen zwei miteinander verbundene Rohre (langes und kurzes; siehe § 3) eingesetzt.

In einer Reihe von Messungen, die besonders sorgfältig durchgeführt wurden, war das eine Rohr 16,8 cm lang, das andere 5,5 mm. Vor den Versuchen ist die äußere Länge des Rohres sorgfältig gemessen worden; nach den Experimenten wurde die Stärke des Fensters festgestellt, was natürlich mit dem Zerschlagen des Rohres verbunden war. Die Bestimmung der Beziehung l_2/l_1 wurde mit einer Genauigkeit von 1,5% ausgeführt. Außerhalb der langen Spule befand sich eine kürzere Spule S_1 (40 cm lang), mit der es möglich war, ein Feld von etwa 1500 Gauß zu erzeugen. Diese Spule bestand aus zehn Windungen von isoliertem Kupferdraht

von 2,5 mm Durchmesser. Um den Einfluß der Wärmekapazität dieser Spule S_1 auf die Temperaturverteilung im Innern des Ofens zu vermeiden, wurde der Messingzylinder, auf dem die lange Spule S_2 aufgewickelt war, mit zwei Wänden versehen; zwischen diesen Wänden floß Leitungswasser. Das kurze Rohr l_1, das sich in der Mitte der Spule S_1 befand, war vom Vorderfenster des längeren Rohres 93 cm entfernt. Dieser Abstand war deswegen gewählt, damit die Korrektur, die durch den Einfluß der Spule S_1 auf die längere Dampfschicht hervorgerufen wird, nicht zu hoch ist.

Die Ampulle mit metallischem Natrium befand sich bei etwas tieferer Temperatur, ebenso wie es in den schon oben beschriebenen Untersuchungen war; die dabei entstehende Unkonstanz der Dampfdichte ist aber ganz gering*. Die Genauigkeit der ausgearbeiteten Methode wird durch die Genauigkeit der Messung des Kompensationswinkels und der Feldstärke bestimmt. Die Feldstärke kann mit großer Genauigkeit bestimmt werden, indem die Dimensionen der Spulen und die Stromstärke bekannt sind. Der Winkel φ_0 ist bis 10 Minuten genau zu messen. Dieser Messungsfehler verursacht einen relativen Fehler einer einzelnen Messung des ν'-Wertes bis 10%. Dies entspricht dem Falle, daß die Messungen mit solchem Felde durchgeführt werden, das ν'/aH etwa 0,5 gleich ist, d. h. wenn der vorteilhafteste Teil von der in Fig. 2 dargestellten Kurve benutzt wird.

Um den Fehler bei der Bestimmung der Nullage des Analysators zu beseitigen, wurde die Feldrichtung gewechselt, der Winkel von der anderen Seite des Nullpunkts bestimmt und die Hälfte der Differenz der beiden gemessenen Winkel benutzt.

Bestimmung des Koeffizienten a. Die Felder, die durch die Spulen S_1 und S_2 erzeugt werden, sind entgegengesetzt gerichtet; das Feld der einen Spule beeinflußt das zweite Feld. Wenn man dies beabsichtigt, muß die Gleichung $\frac{a_1 H_1}{a_2 H_2} = \frac{l_2}{l_1}$** in folgender Weise geändert werden:

$$\frac{a_1 (H_1 - H_2)}{a_2 (H_2 - \overline{H})} = \frac{l_2}{l_1},$$

---

* In 1 cm³ sind $N = \frac{p}{760} \frac{273}{T} N_0$ Moleküle vorhanden; hier bedeutet N_0 die Molekülzahl in 1 cm³ bei Normalbedingungen. Bei $T \simeq 600°$ abs. und $\Delta T = 3°$ wird $\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta T}{T} = 0{,}5\%$.

** Der Koeffizient a_2 entspricht dem Felde H_2, welches schwach ist (20 bis 50 Gauß).

hier bedeuten H_1 die Feldstärke von der Spule S_1, H_2 von der Spule S_2. $\overline{H}$ ist der mittlere Wert der Feldstärke an der Stelle, wo sich das längere Rohr befindet und die durch die Spule S_1 erzeugt wird:

$$\overline{H} = \frac{\int_{f_1}^{f_2} H\,df}{f_2 - f_1},$$

f_1 ist die Entfernung von l_1 bis zum vorderen Ende des Rohres l_2, f_2 bis zum hinteren. Andererseits ist $H_1 = pi_1$, $H_2 = qi_2$ und $\overline{H} = ri_1$*, wo i_1 und i_2 Stromstärken sind, die durch die Windungen der Spulen S_1 und S_2 durchfließen. p, q und r sind Koeffizienten, die leicht aus den Dimensionen der Spulen berechnet werden können. Deshalb ist:

$$\frac{a_1(H_1 - H_2)}{a_2(H_2 - \overline{H})} = \frac{a_1(pi_1 - qi_2)}{a_2(qi_2 - ri_1)}.$$

Die Bestimmung des Koeffizienten a_2 erfolgt deswegen nur aus der Messung der Stromstärken i_1 und i_2, bei denen die Kompensation der Drehung der Polarisationsebene beobachtet wird.

§ 5. Erhaltene Resultate. Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von 223 bis 375° C vorgenommen, was einem Dampf-

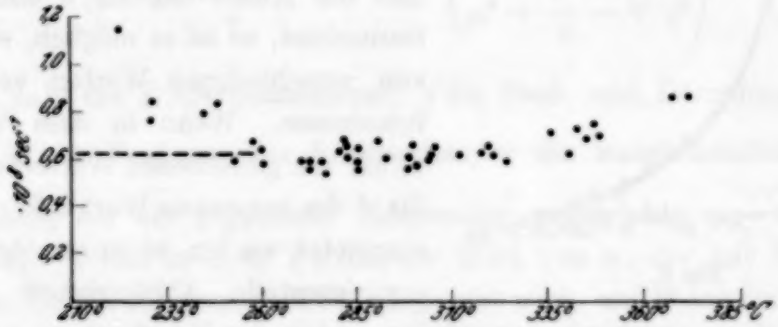


Fig. 5.

druckbereich von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mm bis etwa 0,2 mm entspricht. Fig. 5 stellt die erhaltenen Resultate dar. Auf der Ordinatenachse sind die ν'-Werte in $\sec^{-1}$ aufgetragen, auf der Abszissenachse die entsprechende Temperatur. Die Beobachtungen wurden bei schwachen Feldern von etwa 30 Gauß durchgeführt.

Der Koeffizient a wurde mit Hilfe der am Ende des § 3 beschriebenen Methode ermittelt.

* Siehe Fig. 3.

Es erwies sich, daß der Koeffizient a für Felder von 1000 Gauß (und auch höher) nicht mehr als um 5% von denen von etwa 30 Gauß abweicht*.

Ein Teil der aufgetragenen Punkte verteilt sich der Abszissenachse parallel; diese Punkte entsprechen dem Mittelwert $0{,}62 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$. Aus dem Grunde, daß im Temperaturbereich von 260 bis 325° C ν' unabhängig vom Druck erscheint, folgt, daß bei diesen Drucken die Stöße der absorbierenden Atome so selten vorkommen, daß sie auf die Breite keinen merklichen Einfluß ausüben. Deswegen ist der Wert $0{,}62 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ als natürliche Dämpfungsbreite anzusehen. Von $T = 325°$ C angefangen nehmen die erhaltenen Werte von ν' zu, und dies ist als Beweis davon anzusehen, daß die Stöße der absorbierenden Atome schon so oft vorkommen, daß ein Einfluß auf die Breite existiert. Im § 2 wurde eine Methode beschrieben, mit der es möglich war, die Formeln, die zur Bestimmung der natürlichen Breite notwendig sind, zu prüfen. In der Fig. 6 sind die Ergebnisse einer solchen Prüfung dargestellt. Die Kurve entspricht der theoretischen Beziehung zwischen ν'/aH und φ_0. Wenn man die Kompensation bei verschiedenen Feldstärken (bei den Dampfdrucken, die dem wagerechten Teil der Kurve der Fig. 5 entsprechen) beobachtet, so ist es möglich, eine Reihe von verschiedenen Werten von φ_0 zu bekommen. Wenn in dem Verhältnis ν'/aH die gemessenen Werte von H und für ν' der gemessene Wert $0{,}62 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ eingesetzt werden, so ist es möglich, eine experimentelle Abhängigkeit zwischen ν'/aH und φ_0 graphisch darzustellen. Aus der Fig. 6 ist zu sehen, daß die Beobachtungspunkte in den Grenzen der Versuchsfehler mit der theoretischen Kurve gut übereinstimmen.

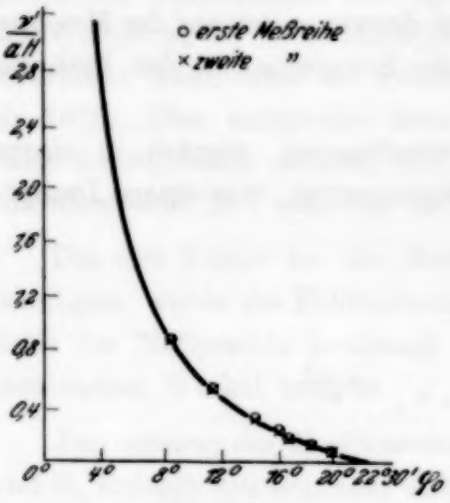


Fig. 6.

---

* Minkowski hat die Zahl der Dispersionszentren des gesättigten Natriumdampfes mittels der Messung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in Feldern von etwa 2000 Gauß bestimmt (Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921). In einer anderen Arbeit, in welcher die natürliche Breite untersucht wurde (ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926), hat er die Zahl der Dispersionszentren mittels Feldern von etwa 300 Gauß bestimmt. Damals, als diese Untersuchungen ausgeführt wurden, war die Hyperfeinstruktur der D-Linien nicht bekannt. Zwischen diesen beiden Messungen von Minkowski ist keine Diskrepanz. Dieser Umstand ist auch mit der vorliegenden Arbeit in guter Übereinstimmung.

Bei den Dampfdrucken $< 2 \cdot 10^{-3}$ mm ($T \cong 250^0$ C) ist das Resultat der Messung recht stark abhängig von der Feldstärke, bei der die Messung durchgeführt wurde.

Daraus ist zu schließen, daß die angenommene Intensitätsverteilung mit der wirklichen nicht übereinstimmt. Aus der Fig. 5 ist zu sehen, daß der linke Teil der Kurve rasch ansteigt.

Eine Schätzung zeigt, daß der Anstieg des linken Teiles der Kurve und die Abhängigkeit des Zahlenwertes der ν'-Bestimmung von der Feldstärke durch den Dopplereffekt zu erklären ist, der bei den Dampfdrucken $< 2 \cdot 10^{-3}$ mm die Intensitätsverteilung beeinflußt. Dies ist so zu verstehen, daß in dem Spektralbereich neben der Absorptionslinie, wo der Dopplereffekt bei Drucken kleiner als $2 \cdot 10^{-3}$ mm auf die Intensitätsverteilung Einfluß hat, praktisch vorkommende Lichtabsorption bei der verwendeten Länge der Dampfschicht schon nicht mehr stattfindet.

Deswegen sind bei den Dampfdrucken kleiner als $2 \cdot 10^{-3}$ mm die vereinfachten Formeln nicht verwendbar.

Wenn außer der Dämpfungs- und Stoßverbreiterung auch der Dopplereffekt berücksichtigt wird, so entsteht für $n\varkappa$ folgender Ausdruck:

$$n\varkappa = \frac{2\sqrt{\pi}\, e^2\, \mathfrak{N}}{m\, \nu_0\, b\, n} \int_0^\infty y\, e^{-y^2} \operatorname{arc\,tg} \left(\frac{b\, \nu'\, y}{\mu^2 + \frac{\nu'^2}{4} - b^2 y^2} \right) d\, y,$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Dispersionszentren, ν' die Stoß- und Dämpfungsbreite, $b = \frac{\nu_0 w}{c}$, ν_0 die Frequenz der Linienmitte, w die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, die der gegebenen Temperatur entspricht, $y = v/w$ und $\mu = \nu - \nu_0$. Wenn in diese Formel der Wert von w, der mit Hilfe der kinetischen Gastheorie berechnet ist, eingesetzt wird, und $\mathfrak{N}$ aus den Dampfdruckmessungen entnommen wird, so ist es möglich, für verschiedene Temperaturen durch graphische Integration $n\varkappa$ zu ermitteln. (So haben es Hasche, Polanyi und Voigt* gemacht.) Wenn in die Formel (9a) der auf diese Weise ermittelte Wert von $n\varkappa$ und die experimentell bestimmten H und φ eingesetzt werden, so ist es möglich, durch graphische Integration sich zu überzeugen, daß (9a) gleich Null bei einem solchen Wert von ν' wird, der dem horizontalen Teil der Kurve der Fig. 5 nahe ist. Die auf solche Weise ergänzte Kurve ist auf der Fig. 5 gestrichelt dargestellt. Es ist selbstverständlich, daß eine solche Schätzung von ν' in keinem Falle als genau

* R. Hasche, M. Polanyi u. E. Voigt, ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.

zu betrachten ist, doch aber zeigt sie die Ursache des scheinbaren Anstiegs des Wertes von ν' bei kleineren Drucken. Der Anstieg des rechten Teiles ist durch Zusammenstöße der absorbierenden Atome zu erklären.

In der Fig. 7 sind zum Vergleich die Messungen von Minkowski, von Schütz und diejenige der vorliegenden Arbeit aufgetragen. Hierin bedeuten die Kreise die Messungen von Minkowski; die Ergebnisse von Schütz sind durch die gestrichelte Kurve dargestellt. Unterhalb 260° C stellt diese gestrichelte Kurve gleichzeitig die Resultate der vorliegenden

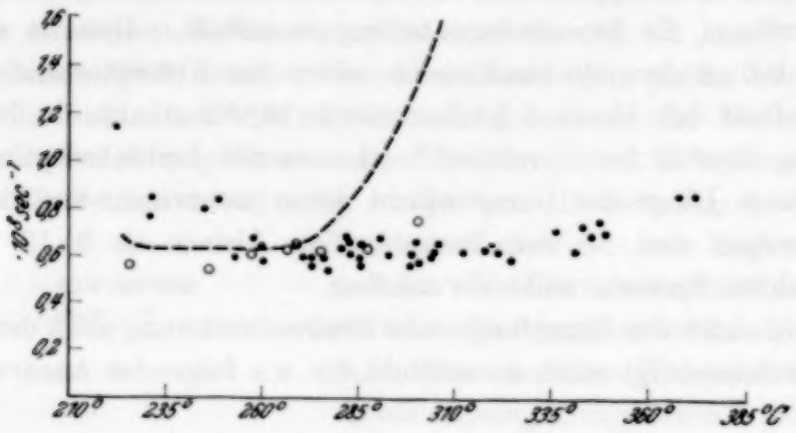


Fig. 7.

Arbeit dar, vgl. dazu Fig. 7 mit Fig. 5. Die Methode, die Schütz ausgearbeitet hat, ist von ihm hauptsächlich für relative Messungen der Breite in Abhängigkeit vom Druck des absorbierenden Dampfes und der Fremdgase bestimmt; für genaue Messungen des Wertes der Breite ν' ist nach der Meinung von Schütz seine Methode nicht genug geeignet.

Schütz hat gefunden, daß im Temperaturbereich von 225 bis 265° C ν' konstant ist. Dies ist als Beweis dafür anzusehen, daß in dem entsprechenden Dampfdruckbereich die Stöße so selten vorkommen, daß die Linienbreite nur durch Strahlung bedingt ist. Eine direkte Schätzung der natürlichen Breite zeigt, daß sie mit dem theoretischen Wert übereinstimmt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. D. S. Roschdestwensky und Herrn A. A. Lebedeff meinen aufrichtigsten Dank für wertvolle Ratschläge aussprechen.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität, 5. August 1930.

Über eine Erweiterung der Wellenstatistik.

Von **K. C. Kar** und **M. Ghosh** in Calcutta (Indien).

(Eingegangen am 2. November 1930.)

In einer Reihe in der Zeitschrift für Physik in der letzten Zeit veröffentlichter Arbeiten hat der eine von uns eine verallgemeinerte Wellenstatistik* entwickelt und konnte so die statistische Grundlage der Schrödingerschen Wellengleichung nachweisen. Es wurde gezeigt, daß in einer Elektronengruppe die χ_1-Wellen die Elektronen darstellen, während die χ_s-Wellen die bei ihrer plötzlichen Impulsänderung emittierte Strahlung geben. Die Geschwindigkeit der χ_1-Wellen ist

$$v_1 = \sqrt{\frac{2\,(E - V)}{m}}, \tag{1}$$

die der χ_3-Wellen dagegen

$$v_3 = \frac{E}{\sqrt{2\,m\,(E - V)}}. \tag{2}$$

Wir wollen jetzt die Geschwindigkeit v_1 der χ_1-Welle zur Geschwindigkeit einer Schallwelle in Beziehung setzen, wie sie sich aus der bekannten Newtonschen Gleichung

$$v_s = \sqrt{\frac{p}{\varrho}} \tag{3}$$

ergibt, wo p und ϱ Druck bzw. Dichte bedeuten. Durch eine leichte Umformung dieser Gleichung (3) läßt sich zeigen, daß

$$v_s = \sqrt{\frac{k\,T}{m}} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{2\,(E - V)}{m}}. \tag{4}$$

So wandert also eine Schallwelle durch das Gas mit einer Geschwindigkeit, die gleich der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Moleküle ist und muß daher im Gebiet eines Moleküls mit der Geschwindigkeit dieses einzelnen gerade ins Auge gefaßten Moleküls fort-

* K. C. Kar u. R. C. Mazumdar, ZS. f. Phys. **55**, 546, 1929; K. C. Kar u. K. K. Mukherjee, ebenda **59**, 102, 1929; **60**, 243, 1930; K. C. Kar, ebenda **61**, 675, 1930; **64**, 75, 1930.

schreiten. Mit anderen Worten ist also diese Geschwindigkeit durch Gleichung (1) gegeben. Nun lautet bekanntlich die von Laplace wegen der auftretenden adiabatischen Dichteänderungen verbesserte Gleichung für die Schallgeschwindigkeit

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma p}{\varrho}}, \tag{5}$$

wo γ gleich dem Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ ist. Behandeln wir Gleichung (5) wie Gleichung (4), so erhalten wir

$$v_s = \sqrt{\gamma}\,\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{2\gamma(E-V)}{m}}. \tag{6}$$

Die Richtigkeit dieser modifizierten Laplaceschen Gleichung läßt sich leicht aus Tabelle 1, deren experimentelle Daten aus dem Landolt-Börnstein zusammengestellt sind, ersehen.

Tabelle 1.

Gase	v_s (beob.) bei 0° C m/sec	$\sqrt{\overline{u^2}}$ (berechnet) bei 0° C m/sec	$\frac{v_s}{\sqrt{\overline{u^2}}} = \sqrt{\gamma}$ (berechnet)	$\sqrt{\gamma}$ (beob.)
H_2	1286	1060	1,213	1,183
He	971	755	1,285	1,285
CH_4	431	377	1,144	1,144
NH_3	416	365	1,146	1,153
H_2O	401	354,5	1,129	—
N_2	337,5	284,5	1,180	1,182
CO	337,1	285	1,190	1,183
Luft	332	286	1,160	—
C_2H_2	327,2	295,5	1,107	—
NO	325	274,8	1,182	—
O_2	317	266,1	1,193	1,183
Ar	308,5	238,4	1,294	1,284
HCl	297	250	1,188	—
H_2SO_4	290	252,2	1,149	—
CO_2	262,9	227,2	1,155	1,140
H_2S	289,3	258,2	1,120	—
N_2O	260	227	1,145	1,148
$(CN)_2$	229	209	1,095	—
Cl_2	206,4	179	1,153	1,140
SiF_4	167,4	155,2	1,097	—
Br_2	135	119,1	1,133	1,136
I_2	107	94,6	1,131	—

Diese bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten für $\sqrt{\gamma}$ beweist über jeden Zweifel die Gültigkeit von Gleichung (6). Damit gilt, wenn wir annehmen, daß die Dichte-

änderungen innerhalb des Molekül- oder Elektronengebiets im Phasenraum ebenfalls adiabatisch verlaufen, für die Geschwindigkeit der χ_1-Welle

$$v_1 = \sqrt{\gamma}\,\sqrt{\frac{2\,(E-V)}{m}} \tag{7}$$

und für die χ_3-Welle

$$v_3 = \sqrt{\gamma}\,\frac{E}{\sqrt{2\,m\,(E-V)}}. \tag{8}$$

Dann lauten die Gleichungen für die χ_1- und χ_3-Welle eines Bohrschen Elektrons

$$\left.\begin{aligned} \Delta\chi_1 + \frac{8\pi^2 m\,(E+V)}{\gamma h^2}\chi_1 &= 0 \\ \Delta\chi_3 + \frac{8\pi^2 m\,(E-V)}{\gamma h^2}\chi_3 &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und die Eigenwerte der Energie sind

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{\gamma h^2 n^2}. \tag{10}$$

Da aber das Elektron sich in einem Entartungszustand befindet, ist $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1$, weswegen (10) mit dem üblichen Bohrschen Ausdruck identisch wird. Es sei betont, daß die in Gleichung (10) eingeführte Korrektion für das Elektron nur bei sehr hohen Temperaturen verifizierbar ist. Wir glauben jedoch, daß der Einfluß von γ sich in Bandenspektren nachweisen lassen müßte, die auf Molekül- oder Atomschwingungen beruhen.

Calcutta, Physical Laboratory, Presidency College, Oktober 1930.

Eine neue Form eines Wechselstromgalvanometers.

Von **H. Mukherjee** und **S. S. Mukherjee** in Dacca (Indien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1930.)

Einleitung. Vor ungefähr 6 Monaten wurde in unserem Laboratorium ein Wechselstromgalvanometer konstruiert, das völlig unbeeinflußt durch den Erdmagnetismus ist*. Es wurde durch ein vertikales Wattmeter gebildet und hatte eine Empfindlichkeit von ungefähr $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ Amp. bei einem Strom von 0,3 Amp. durch die festen Spulen. Das in Fig. 1 skizzierte Galvanometer ist das Ergebnis einer Reihe von Versuchen, einen empfindlicheren Typ zu konstruieren.

Fig. 1.

Die Empfindlichkeit eines Galvanometers hängt vom Verhältnis des ablenkenden zum rücktreibenden Kräftepaar ab. Das ablenkende Kräftepaar ist in den Instrumenten, in denen die gegenseitige Beeinflussung von zwei Strömen benutzt wird, gegeben durch

1. die Kraft zwischen den beiden Strömen,

2. die Anzahl Windungen in den Spulen, durch die der Strom fließt,

3. den Abstand des Mittelpunktes der Kraftwirkung von der Drehachse.

Der Faktor 1 hängt von der Gestalt der Spulen ab, und es hat sich gezeigt, daß die Kraft am größten für kreisförmige und rechteckige Spulenformen ist. Diese Kraft wird auf das $n_1 n_2$-fache vermehrt, wenn n_1 die Zahl der Windungen der einen Spule und n_2 die der anderen angibt. Diese kann man aber nicht beliebig vermehren, weil bei steigender Windungszahl auch der Widerstand und die Selbstinduktion wachsen. Nun sind im allgemeinen die bei Laboratoriumsversuchen benutzten Wechselstrom-

* H. Mukherjee, ZS. f. Phys. **64**, 286, 1930.

quellen schwach, weswegen Widerstand und Selbstinduktion nicht größer als absolut notwendig gemacht werden dürfen. Da ferner die Phasendifferenz zwischen den Strömen in den beiden Spulen eine wichtige Rolle spielt, darf die Windungszahl einer Spule nicht groß gegen die der anderen gemacht werden.

Das rücktreibende Kräftepaar stammt bei Drehspulgalvanometern von den Aufhängungen und läßt sich dadurch klein machen, daß man sehr dünne Streifen eines Materials mit kleinem Elastizitäts- und Torsionsmodul benutzt. Für Instrumente, in denen es sich nur um sehr geringe Ablenkungen handelt, ist Silber (am besten vergoldet) das passendste Material. Silber hat den weiteren Vorzug eines kleinen Widerstandes.

Eine Vergrößerung des Abstandes zwischen dem Kräftemittelpunkt und der Drehachse ist unvorteilhaft, denn wenn das auch eine proportionale Vergrößerung des ablenkenden Kräftepaares mit sich bringt, so vergrößert man damit gleichzeitig außerordentlich das Trägheitsmoment des aufgehängten Systems, das sich grob quadratisch mit den linearen Ausmaßen ändert. Dieser Trägheitszuwachs verursacht eine Vergrößerung der Schwingungsdauer des Galvanometers, das infolgedessen langsam arbeitet. Außerdem wird bei sehr großer Schwingungsdauer der Nullpunkt des Galvanometers sehr unstetig. Vermindert man dagegen das Trägheitsmoment des aufgehängten Systems, so wird das ablenkende Drehmoment zweifellos in gewissem Grade vermindert, aber das rücktreibende Drehmoment, das zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Schwingungsdauer nötig ist, läßt sich ebenfalls stärker vermindern, wie sich aus der bekannten Beziehung

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{C}}$$

leicht einsehen läßt. Hier bedeutet I das Trägheitsmoment und C das rücktreibende Drehmoment pro Einheit der Torsion. Aus diesem Grunde ist bei der Konstruktion eines empfindlichen Wechselstromgalvanometers alle Aufmerksamkeit darauf gerichtet worden, das Trägheitsmoment des aufgehängten Systems so klein wie irgend möglich zu machen.

Zuerst wurden rechteckige Spulen versucht, es fand sich aber, daß sie nicht völlig frei von Einflüssen des Erdfeldes waren und daß sie eine beträchtliche Selbstinduktion hatten. Auch die Verkleinerung des in Form des Wattmessers gebauten Galvanometers brachte keinen Vorteil. Schließlich fand sich, daß das im folgenden beschriebene Galvanometer völlig befriedigende Ergebnisse lieferte.

Beschreibung. Das aufgehängte System (Fig. 2) des Galvanometers besteht aus zwei halbkreisförmigen Spulen, die so längs des gemeinsamen Durchmessers aneinandergekittet sind, daß sie in einer Ebene liegen und einen vollständigen Kreis bilden. Jede Spule hat 25 Windungen aus seidebesponnenem Kupferdraht Nr. 40 S. W. G. Ihre Enden sind so verbunden, daß der Strom in der einen Hälfte im Uhrzeigersinn, in der anderen Hälfte entgegengesetzt läuft. Das System ist auf beiden Seiten mit dünnen Stanniolblättchen bedeckt, die durch eines der Enden geerdet sind. Der mittlere Radius des Systems ist 1 cm und das Trägheitsmoment 0,12.

Fig. 2.

Zur Aufhängung werden Silberstreifen verwendet, die gleichzeitig die Stromzuführungen des Systems bilden. Der eine Streifen wird durch das Gewicht des Systems straff gehalten, während der andere lose hängt. Der zweite Streifen ist oben und unten sehr nahe der Drehachse befestigt. Der Gesamtwiderstand des Systems einschließlich der Zuführungen beträgt 14 Ohm und die Schwingungsdauer 12,5 Sekunden.

Das Galvanometer hat zwei feste Spulen, die einander parallel mit einem Zwischenraum von 4 mm stehen. Das aufgehängte System hängt im Ruhezustand in der Mitte des Zwischenraumes, parallel den festen Spulen und mit ihnen koaxial. Die festen Spulen sind so hintereinandergeschaltet, daß beim Stromdurchgang die dem aufgehängten System zugewendeten Seiten gleichpolig sind. Diese Oberflächen sind mit geerdeten Stanniolblättchen bedeckt, die Schlitze haben. Das Stanniol schirmt elektrostatische Wirkung vollständig ab, während die Schlitze genügen, um elektromagnetische Abschirmung zu verhüten.

Jede der festen Spulen hat 180 Windungen aus Kupferdraht Nr. 36 S. W. G. und ihr mittlerer Radius ist gleich dem der aufgehängten Spulen. Der gemeinsame Widerstand der Spulen beträgt 13 Ohm und die gemeinsame Selbstinduktion 0,3 Millihenry.

Die mathematische Formel für die Kraft zwischen den festen und den aufgehängten Spulen ist dieselbe wie beim früher beschriebenen Galvanometer. Da aber hier der Strom in den beiden Hälften des aufgehängten Systems entgegengesetzt fließt, ist die Kraft auf der einen Hälfte eine Anziehung, auf der anderen dagegen eine Abstoßung. Die Größe der Anziehung oder Abstoßung ist $\frac{1}{2} M i_1 i_2$ pro Windung, wo M den Koeffizienten von $i_1 i_2$ in der Formel andeuten soll. Der mittlere Wert für M ist 28,3;

die Kraft zwischen einer festen Spule und einer Hälfte des aufgehängten Systems ist also

$$\begin{aligned} F &= \tfrac{1}{2} \cdot 28{,}3 \cdot n_1 n_2 i_1 i_2 \\ &= \tfrac{1}{2} \cdot 28{,}3 \cdot 180 \cdot 25 \cdot i_1 i_2 \\ &= 0{,}637 \cdot 10^5 \cdot i_1 i_2. \end{aligned}$$

Das Moment der Kraft um die Drehachse ergibt sich leicht zu $\frac{2}{\pi} F$. Daher beträgt das ablenkende Drehmoment

$$4 \cdot 2/\pi \cdot 0{,}637 \cdot 10^5 \cdot i_2 i_2$$

oder

$$1{,}62 \cdot 10^5 \, i_1 i_2.$$

Da das Trägheitsmoment des aufgehängten Systems gleich 0,12 ist und die Schwingungsdauer 12,5 Sekunden beträgt, ist das rücktreibende Drehmoment pro Einheit der Torsion 0,03. Die Torsion, die einer Verschiebung des vom Galvanometerspiegel kommenden Lichtfleckes um 1 mm auf einer Skale in der Entfernung 1 m vom Galvanometer entspricht, ist $^1/_{2000}$ und das entsprechende Drehmoment ist $1{,}5 \cdot 10^{-5}$. Die Empfindlichkeit des Galvanometers bei einem Strom von 0,3 Amp. (d. h. 0,03 CGS-Einheiten) durch die festen Spulen beträgt also $3{,}1 \cdot 10^{-8}$ Amp. Die beobachtete Empfindlichkeit ist $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ Amp.

Die Verwendungsart des Galvanometers ist dieselbe, wie die in der zitierten Arbeit angegebene, da das Prinzip in beiden Fällen wesentlich dasselbe ist.

Schlußbemerkungen. Folgendes sind die wesentlichen Merkmale des beschriebenen Galvanometers:

1. Da das aufgehängte System einen Kreis bildet, bietet die Aufhängungsachse keinerlei Schwierigkeit. Bei dem seinerzeit beschriebenen Galvanometer bereitete es beträchtliche Schwierigkeiten, die Mitten der beiden Kreisspulen auf derselben Horizontalen zu halten.

2. Da das Trägheitsmoment des beweglichen Systems klein ist, können zu seiner Aufhängung sehr feine Streifen benutzt werden. Daher läßt sich die Empfindlichkeit des Galvanometers beträchtlich steigern. In der Tat ist bei gleicher Schwingungsdauer die Empfindlichkeit dieses bei uns konstruierten Galvanometers dreimal so groß wie die des früheren.

3. An Stelle der vier festen Spulen des Wattmessergalvanometers haben sich zwei feste Spulen zur Herstellung des notwendigen ablenkenden Feldes als hinreichend erwiesen.

4. Das Erdfeld hat nicht den geringsten Einfluß, daher braucht nicht mit Eisen abgeschirmt zu werden.

5. Aus 3 und 4 ergibt sich, daß die vorliegende Form des Galvanometers sehr zusammengedrängt und handlich ist.

6. Die Herstellung eines solchen Galvanometers ist weder kostspielig noch schwierig.

7. Die Schwingungen sind stark gedämpft und Messungen können in schneller Folge wiederholt werden.

Unser Dank gebührt Herrn Prof. S. N. Bose für sein Entgegenkommen bei dieser Arbeit.

Dacca, University, Physics Department.

Der Mechanismus des „elektrischen" Durchschlages in festen Isolatoren. I.

Von **A. v. Hippel** in Göttingen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1931.)

Es wird an Hand neuer Experimente gezeigt, daß es sich bei dem „elektrischen" Durchschlag durch feste Isolatoren um ein *Elektronenphänomen* handelt. Experimentell geschah folgendes: Es wurde eine *Hochdruckapparatur* entwickelt, die auch noch Kristall*splitter* einwandfrei zu durchschlagen gestattet. Durch Drosselung der im Moment des Durchschlags fließenden Ströme auf sehr kleine Beträge wurden zum erstenmal klare Bilder von der primären Durchschlagserscheinung im *homogenen* Felde erhalten. Die *Entladungsfiguren* in Glas und Kristallen waren *mit der Spannungsrichtung kommutierbar* und entsprachen im Prinzip den Figuren, die man beim Gasdurchschlag beobachtet und gedeutet hat. *Bei Kristallen trat* eine *strukturbedingte Richtungsorientierung* hinzu.

§ 1. Der „elektrische" Durchschlag von festen Isolatoren — in Gegensatz gestellt zum Durchschlag im „Wärmegebiet" — wird, den bei Beginn dieser Arbeit* vorliegenden Versuchsergebnissen nach, offensichtlich durch *folgende experimentelle Tatsachen* charakterisiert:

1. Der Durchschlag erfolgt in der *außerordentlich kurzen Zeit* von etwa 10^{-7} sec**, ohne sich vorher merkbar im Kathodenstrahloszillogramm anzukünden. Dem entspricht eine *weitgehende Unabhängigkeit* der Durchschlagsfeldstärke *von der Dauer der Beanspruchung.*

2. Die Durchschlagsspannung ist — unterhalb einer für das Isoliermaterial charakteristischen Temperaturgrenze — *temperaturunabhängig* in dem Sinne, daß der Leitungsstrom in diesem Gebiete durch Temperaturvariation um mehrere Zehnerpotenzen geändert werden kann, ohne die Durchschlagsfeldstärke zu beeinflussen***.

3. Neben diese *Unabhängigkeit vom Ionenstrom* tritt eine solche vom *Elektronenstrom*: Die Existenz freier Elektronen, die durch lichtelektrischen Effekt bzw. radioaktive Bestrahlung im Isoliermaterial des Durchschlagsversuchs erzeugt werden, ändert die Durchbruchsfeldstärke nicht****.

---

* Oktober 1929.

** W. Rogowski, E. Flegler u. R. Tamm, Arch. f. Elektrot. **18**, 479, 1927.

*** H. Rochow, Arch. f. Elektrot. **14**, 361, 1925; L. Inge, N. Semenoff u. A. Walther, ZS. f. Phys. **32**, 273, 1925.

**** W. Werner, Ann. d. Phys. **86**, 95, 1928.

4. Die Durchschlagsfeldstärke ist weitgehend *unabhängig von* der *Materialdicke; in ganz dünnen* Isolatorschichten jedoch *steigt* sie gegenüber der normalen technischen Durchbruchsfeldstärke um etwa zwei Zehnerpotenzen auf den Wert der molekularen Zerreißfestigkeit des Materials an*.

5. Die *technische Durchbruchsfeldstärke*, betrachtet als elektrostatische Zug- bzw. Druckbeanspruchung des Isolatormaterials, *stimmt größenordnungsmäßig mit der technischen Zerreißfestigkeit* — jedenfalls bei Steinsalz — überein**. Bei Porzellanisolatoren sinkt die Durchschlagsspannung plötzlich stark ab, wenn das Material gleichzeitig mechanisch bis in die Nähe der Bruchgrenze beansprucht wird***.

6. Der *Durchschlagskanal liegt stets am Punkte größter Feldstärke*, d. h. bei Plattenelektroden am Rande****. Im Gegensatz dazu findet Werner† bei Kugelelektroden, daß der Durchschlag nie an der Berührungsstelle Elektrode—Isolator erfolgt, sondern bis mehrere Millimeter außerhalb.

7. Bei Verwendung kleiner Energien hat die Durchschlagsstelle folgendes *Aussehen*: Kleiner Fleck ohne Schmelzperlen oder Verbrennungserscheinungen; von diesem Zentrum ausgehend in spröden Körpern strahlenartige, feine Risse wie die einer Schlagfigur††.

§ 2. Die *theoretische Deutung* des Durchschlagsphänomens wurde auf folgenden Wegen versucht:

1. *Annahme einer elektrostatischen Zerreißung.* Wird ein fester Körper elektrostatischen Außenfeldern ausgesetzt, die in ihrer Feldstärke den zwischenatomaren Bindungskräften gleichen, so wird er zerrissen werden. Mit besonders niedrigen Feldstärken wird man offenbar bei Ionenkristallen auskommen, wenn man die Gleitmöglichkeiten noch zu Hilfe nimmt. Diesen Fall hat Rogowski††† für Steinsalz berechnet und es zeigt sich, daß selbst hier die beobachtete technische Durchschlagsfestigkeit um etwa zwei Zehnerpotenzen tiefer liegt, als die Theorie verlangt. *Für die Normalfälle scheidet* daher *diese Deutung aus*, für dünnste Schichten dürfte sie nach den Befunden von Joffé (siehe § 1, 4) zutreffen.

---

* A. Joffé, Phys. ZS. **28**, 911, 1927; siehe auch A. Joffé, The Physics of Crystals, New York, McGraw-Hill, B. C., 1928.

** W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **18**, 123, 1927.

*** W. Weicker, Elektrot. ZS. **47**, 177, 1926.

**** N. Semenoff u. A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre, S. 87, Berlin, Springer, 1928.

† W. Werner, l. c.

†† N. Semenoff u. A. Walther, l. c.

††† W. Rogowski, l. c.

2. *Annahme eines Stoßionisationsprozesses.* Der Gasdurchschlag legt es nahe, die Existenz eines Stoßionisationsprozesses auch für den festen Körper anzunehmen. Eine nähere Behandlung der Frage hat sich dabei zwischen verschiedenen Möglichkeiten zu entscheiden, von denen die folgenden bisher eingehender diskutiert wurden:

a) Der Stoßionisationsprozeß geht *im idealen Kristallgitter* vor sich, die *ionisierenden Ladungsträger* sind *die normalen Ionen*, die auch bei niederen Feldstärken den Leitungsstrom führen. In genügend hohen Feldern können diese Ionen soweit Energie akkumulieren, daß sie durch Stoß andere Gitterionen befreien und eine Townsendsche Lawine einleiten. Diesen Standpunkt nimmt Joffé* auf Grund seiner schönen Experimente ein und macht so leicht das Durchschlagsphänomen bei dünnen Schichten verständlich (siehe oben § 1, 4). Die Theorie stößt aber auf *zwei Schwierigkeiten*: Es ist schwer vorstellbar, wie Ionen durch ein dichtgepacktes Kristallgitter hindurchlaufen sollen; es ist weiter kaum verständlich, daß ein Raumladungsaufbau durch Ionen in den minimalen Durchschlagszeiten, wie sie oszillographisch (siehe § 1, 1) sichergestellt wurden, geleistet werden kann. Wohl nicht berechtigt ist es hingegen, wie mehrfach in der Literatur** geschehen, in der Unabhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke vom Ionenvorstrom (siehe oben § 1, 2) ein Argument gegen die Joffésche Anschauung und überhaupt gegen die Vorstellung zu erblicken, daß diese Ionen etwas mit dem Durchschlagsmechanismus zu tun haben. Das läßt sich sofort so einsehen:

Sind nach der Townsendschen Vorstellung n_0 Ionen primär in der Volumeneinheit des Isolators vorhanden, ist d die Dicke des Isolators und λ die Wegstrecke, längs deren ein Ion die zur Stoßionisierung erforderliche Energie aufsammelt, so wird im Innern des Isolators eine Ionendichte n durch Stoß entstehen:

$$n = \frac{n_0}{\ln 2}\,\frac{\lambda}{d}\,(2^{d/\lambda} - 1). \tag{1}$$

Der Faktor d/λ bedeutet dabei die Anzahl der ionisierenden Zusammenstöße, die ein Ion beim Durchlaufen der Isolatordicke d ausführt. Diese Anzahl läßt sich auch durch den Quotienten V/P ausdrücken, wenn V den Spannungsabfall über d, P den über λ bezeichnet. Dementsprechend kann an Stelle von (1) die Formulierung treten:

$$n = \frac{n_0}{\ln 2}\,\frac{P}{V}\,(2^{V/P} - 1). \tag{1a}$$

* A. Joffé, l. c.; siehe auch N. Semenoff u. A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre, S. 148 ff.

** Z. B. W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **23**, 569, 1930.

Entnimmt man aus den Joffé'schen Experimenten*, daß beim elektrischen Durchschlag in Glas λ in der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} cm liegt, setzt man weiter $d = {}^1/_{10}$ mm entsprechend den Versuchsdaten der Autoren, die den in § 1, 2 zitierten Zusammenhang fanden, so folgt: $n = n_0 \cdot 10^{300}$. Zieht man nun in Rechnung, daß die Spannung V bei solchen Hochspannungsmessungen sicher nur auf 5% genau bestimmt ist, so folgt aus (1a), daß die Werte $n = n_0 \cdot 10^{308}$ bzw. $n = n_0 \cdot 10^{292}$ noch in die experimentellen Fehlergrenzen fallen dürften. Das bedeutet: Eine *Änderung der primären Ionenstromstärke um fünf Zehnerpotenzen*, wie sie maximal vorkam, *kann bei diesen Versuchen überhaupt noch keinen sichtbaren Einfluß auf die Durchschlagsfeldstärke ausüben*, auch wenn die Ionen die Stoßionisation leiten. Zur experimentellen Entscheidung wären Messungen der Temperaturabhängigkeit bei sehr viel geringeren Schichtdicken erforderlich, die — soweit der Verfasser sieht — noch nicht vorliegen.

Die Schwierigkeit, eine Ionenwanderung *durch das ideale* Kristallgitter zu verstehen, der anscheinende Zusammenhang zwischen elektrischer und mechanischer Festigkeit (siehe oben § 1, 5), das Bestreben endlich, den Durchschlag in ursächlichem Zusammenhang mit dem normalen Leitungsvorgang zu begreifen, führte darauf, die von Smekal vielfach mit Recht betonte Abweichung des Realkristalls vom Idealkristall — die Lockerstruktur — für den Durchschlagsmechanismus verantwortlich zu machen.

b) Der Stoßionisierungsprozeß geht im *Lockergefüge des Realkristalls* vor sich, die *ionisierenden Ladungsträger* sind *in diesen Spalten freifliegende Ionen*, ist das Bild von Rogowski**. In genügend hohen Feldern beschleunigt, sollen diese Ionen durch Aufprall weitere Ionen auslösen und so eine Zertrümmerung des Gitters einleiten. Smekal*** fügt als mögliche Zusatzhypothesen an, daß die Ablösearbeit der Lockerionen durch das elektrische Feld vermindert, die Zahl der Lockerstellen erhöht wird.

Diese Theorie wahrt die Möglichkeit, mechanische und elektrische Eigenschaften aus einer Grundursache heraus — aus der Lockerstruktur des Kristalls — zu verstehen, ihre Annahmen sind jedoch recht hypothetisch und können letzten Endes auch nicht mit der Tatsache der ganz kurzen Durchschlagszeiten fertig werden.

3. Die Folgerung, daß *jedem Durchschlag* eine *Gasentladung* zwischen Elektrode und Dielektrikum *voraus*geht, *die den Durchschlag ursächlich*

---

* A. Joffé, l. c.
** W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **18**, 148, 1927.
*** A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 583, 1927.

einleitet, zieht Werner* aus seinen Experimenten. Der Aufprall der Ionen auf die Oberfläche des Isolators soll den Durchbruch wie durch Stoßzündung auslösen; das läßt einen Zusammenhang zwischen mechanischer und elektrischer Festigkeit verständlich erscheinen, der tiefere Mechanismus bleibt aber im Dunkeln.

§ 3. Das Vorgehen dieser Arbeit. Die hier vorgelegte Arbeit ist die erste einer Untersuchungsreihe, die an Hand neugewonnener, experimenteller Tatsachen eine weitergehende Klärung der Verhältnisse versuchen will. Ihr Weg dabei ist folgender:

1. Theoretisch einwandfrei verwertbar sind bei dem ungeklärten Sachverhalt, wie ihn § 2 darstellte, nur Messungen an Materialien definierter Gitterstruktur, also an *Kristallen*. Fehlerfreie, große Kristalle sind selten, von vielen Materialien überhaupt nicht beschaffbar. Dementsprechend wurde eine *neue*, im zweitfolgenden Paragraphen beschriebene, *Mikromethode* ausgebildet, die auch noch Kristallsplitter bis etwa 2×2 mm² Kantenlänge hinab einwandfrei zu durchschlagen gestattet; auch sind mit ihr an Kristallplättchen bis etwa 5 mm Durchmesser hinab noch Strommessungen mit Schutzring möglich. Da ferner dieselben Kristallplättchen gegebenenfalls *mehrfach nebeneinander* durchschlagen werden können, ist eine Kontrolle der Meßresultate an *demselben* Materialstück möglich.

2. Bei der Ausbildung dieser Methode konnten in den Vorversuchen die Befunde der Wernerschen Arbeit* reproduziert und auf Sekundärerscheinungen zurückgeführt werden, die mit Gleitfunkenbildung zusammenhängen. Da man die Ausbildung der *„Lichtenbergschen Figuren" und die Gleitfunkenerscheinungen* jetzt wohl — nachdem der Mechanismus des elektrischen Durchschlages in Gasen klargestellt ist** — leichter verstehen kann als vor einigen Jahren, soll im nächsten Paragraphen darauf etwas näher eingegangen werden. *Auf dem Verständnis dieser Erscheinungen beruht die Deutung der neu erzielten experimentellen Resultate*, soweit sie in dieser Arbeit besprochen werden.

3. Durch Strombegrenzung wurden die Durchschlagsbahnen in den Isolatoren unzerstört erhalten und ein *Polaritätseffekt entdeckt*, der wohl eindeutig den „elektrischen" Durchschlag als ein *Elektronenphänomen* kennzeichnet.

---

* W. Werner, l. c.

** Siehe z. B. A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929 und die experimentelle Bestätigung in der neuen Arbeit von L. v. Hamos, Ann. d. Phys. **7**, 857, 1931.

Wie der Elektronendurchschlag im Kristallgitter *richtungsorientiert* verläuft, wird in einer anschließenden Arbeit experimentell gezeigt und theoretisch gedeutet. Den *quantitativen* Zusammenhängen ist eine weitere Untersuchung gewidmet.

§ 4. Gleitfunkenbildung und Lichtenbergsche Figuren. Gegeben eine Versuchsanordnung, wie sie etwa Werner* benutzt: Zwei Kugelelektroden, zwischen ihnen ein Plattenisolator als Prüfling, das Ganze eingebettet in irgendein Dielektrikum (Öl, Gas o. a.). Die Spannung an den Elektroden sei vorerst kleiner als die Durchbruchsspannung des Dielektrikums: An den Elektroden liegt dank der geometrischen Feldinhomogenität ein stärkerer Potentialabfall, der schon zur Stoßionisation in der Nachbarschaft der Kontaktstellen zwischen den Kugeln und dem Isolator ausreicht. Es entsteht hier je eine büschelförmige Entladung, ein „Polbüschel", in deren Ausbildung sich charakteristische Unterschiede als Folge der entgegengesetzten Polarität der Elektroden zeigen. Die auf der Oberfläche des Isolators um die Kontaktstelle herum sich ausbreitende Sprühfigur, als „Lichtenbergsche Figur" bekannt, gibt diese Unterschiede sehr markant wieder (Fig. 1 und 2).

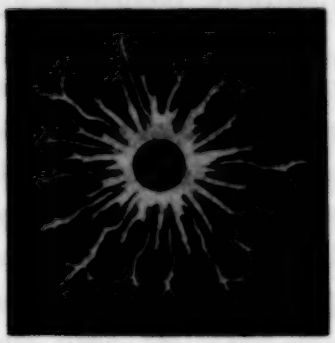


Fig. 1.
Positive Lichtenbergsche Figur.
(P. O. Pedersen:
On the Lichtenberg Figures.
Plate 6, Kopenhagen 1929.)

Das Zustandekommen dieser Figuren und ihrer Unterschiede läßt sich leicht mit Hilfe des Prinzips der „stehenbleibenden Raumladung" verstehen, das der Verfasser mit J. Franck zusammen** auf den Funkendurchbruch in Gasen anwandte***: Die zur Anode beschleunigten Elektronen hinterlassen eine nach der Anode zu in der Dichte ansteigende, positive Raumladung; diese vergrößert durch Abschirmung den wirk-

---

* W. Werner, l. c.

** A. v. Hippel u. J. Franck, l. c.; L. B. Loeb hat, wie die Verfasser erst nachträglich erfuhren, schon kurz vorher von diesem Prinzip in einer Theorie des Funkendurchschlages in Gasen Gebrauch gemacht, in der eine kettenförmige Anordnung von Raumladungen vorgeschlagen wird (Science **69**, 509, 1929, siehe auch Journ. of the Franklin Institute Vol. **210**, S. 15, 1930). Wir möchten in diesem Zusammenhang auch auf die Arbeiten von W. O. Schumann, ZS. f. Techn. Physik **11**, 58, 131. 194, 1930; M. Steenbeck, l. c.; W. Rogowski, ZS. f. Phys. **60**, 776, 1930 hinweisen und auf einen Vortrag von C. G. Simpson, Nature 801, 1929, in der die entsprechende Raumladungsvorstellung auf die Entstehung des Blitzes angewandt wird.

*** E. Marx, Arch. f. Elektrot. **24**, 61. 1930; Elektrot. ZS. **51**, 1089, 1161, 1930.

samen Kugelradius der Anodenelektrode, verkleinert also die für die Inhomogenität des Feldes entscheidende Krümmung derselben im stationären Zustand so weit, daß der Gradient außerhalb der Stoßionisation nicht mehr ausreicht. So entsteht eine Kreisfläche als Polbüschel auf der Anodenseite, gebildet aus radial verlaufenden Leuchtfäden, die eine *charakteristische Eigentümlichkeit* haben: Da jede einzelne Entladungsbahn als vorgeschobene positive Raumladung an ihrem kathodischen Ende einen

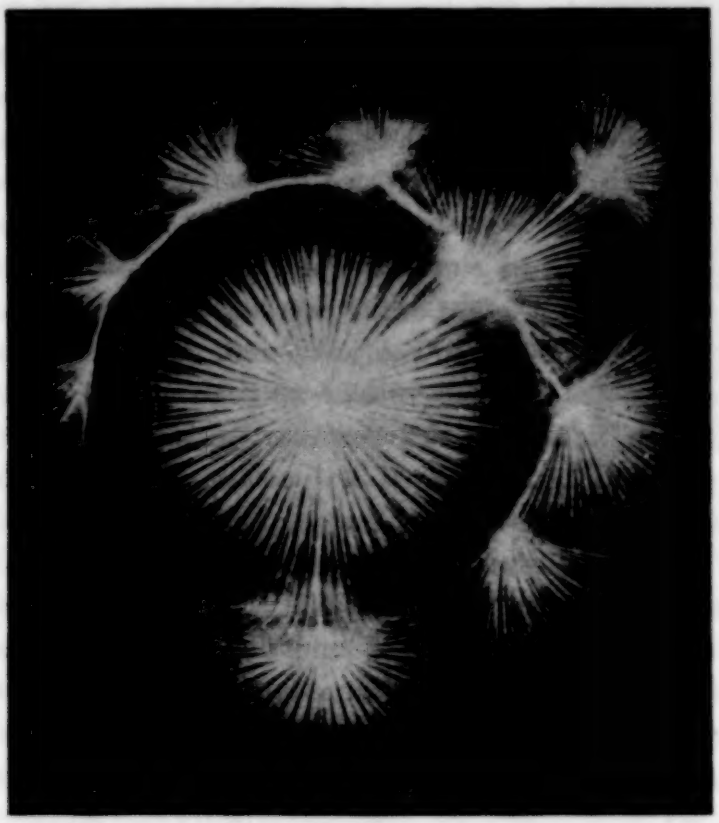


Fig. 2. Negative Gleitbüschel nach Toepler.
(K. Przibram: Handb. d. Phys. XIV, S. 401.)

starken Feldgradienten besitzt, können andere Elektronenbahnen schräg von vorne in diese Spitze als Anode einmünden. Deshalb zeigen die von der Anode ausgehenden Leuchtfäden vielfach *Verzweigungen in spitzem Winkel nach vorn* und enden selbst in scharfen Spitzen (siehe Fig. 1).

Die von der Kathode fortgeschleuderten Elektronen andererseits umgeben diese mit einem Kreisring positiver Ladungen, der hier die Tendenz hat, den Feldgradienten an der Elektrode aufzurichten und das Polbüschel zu verkleinern. Die Leuchtfäden der kathodischen Lichtenbergschen

Figur zeigen hier entsprechend einfache radiale Erstreckung ohne Tendenz zur Gabelung (siehe Fig. 2, Mitte).

Bei Steigerung der Elektrodenspannung über die Durchbruchsspannung des Gases wird die Kreisfläche der Lichtenbergschen Figuren an ein oder mehreren Stellen radial durch den eigentlichen Gleitprozeß durchbrochen; aus der Elektrode wachsen funkenartige, sehr gut leitende „Ladungskanäle"* hervor, deren Enden wie *Nebenelektroden* wirken und entsprechend aus sich heraus analoge Polfiguren mit Leuchtfäden entstehen lassen (siehe Fig. 1 außerhalb Kreis und Fig. 2). Natürlich kann eine solche, mit der Hauptelektrode gut leitend verbundene, Nebenelektrode auch durch einen im Gasraum verlaufenden Ladungskanal entstehen, der auf dem Isolator endet. — Das bedeutet für den Durchschlag durch den festen Isolator: Neben den geometrisch gegebenen Elektroden liegen *parallelgeschaltete Spitzenelektroden*, deren Aufsatzpunkte auf dem Isolator vielfach durch die starke Beanspruchung auch noch Oberflächenzerstörungen zeigen. Diese Punkte werden jetzt für den Durchschlag wegen ihres erheblich höheren Feldgradienten maßgebend und leiten den *Durchbruch erheblich zu früh und erheblich seitlich* von der Hauptelektrode ein.

Dieser Effekt erklärt, wie der Verfasser mit seinen Vorversuchen feststellen konnte, *die Resultate der Wernerschen Arbeit* (§ 1, 6; § 2, 3), die damit für die weitere Diskussion ausscheiden.

Zwecks späterer Verwendung sei noch die Schilderung der Figurenbildung ganz kurz vervollständigt: Wie jetzt auch experimentell — wenigstens für das homogene Feld und das inhomogene bei stark gekrümmter *Anode* — einwandfrei festgestellt ist**, geht der eigentliche Durchschlag in Gasen derart vor sich, daß *von der Anode aus positive Raumladungsfäden mit ihren charakteristischen Gabelungen* gegen die Kathode vorwachsen, bis die Steilheit des Kathodenfalls für den völligen Durchbruch genügt.

§ 5. Die Versuchsmethode. Die Versuchsmethode mußte leisten: Gleitfunkenfreies Durchschlagen kleiner Kristallsplitter in definierter Achsenorientierung, leichtes Auswechseln der Kristalle, exakte Strom- und Spannungsmessung, Spannungssteigerung in gut regulierbarer Weise, Strombegrenzung nach und eventuell auch während des Durchschlags auf gewünschte Beträge. Nach längeren Vorversuchen entstand folgende Apparatur:

---

* M. Toepler, Phys. ZS. **21**, 708, 1920.

** L. v. Hamos, l. c.; E. Marx, l. c.; M. Steenbeck, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **8**, 83, 1930.

1. *Die Hochdruckkammer mit der Elektrodenanordnung.* Zur Unterdrückung der Gleitfunkenbildung unter Vermeidung aller Nebeneffekte, wie Konvektionsströmungen, Brückenbildung usw., wurde Stickstoff mit Drucken bis 100 Atm. verwendet. Das Druckgefäß bestand aus einem V2 A-Stahlzylinder, angeschlossen mit verschweißtem Druckrohr und Manometer an die Verschraubung einer Stickstoffbombe. Am oberen Ende ließ sich der Kopf einer Champion-Zündkerze einschrauben, deren Porzellanisolator durch einen Bernsteinkonus B mit durchgeführter Elektrode E ersetzt war. Der Zündkerzenrand trug an drei Metallstangen die Gegenelektrode, bestehend aus der eigentlichen, federnd an den Isolator gepreßten Meßelektrode M und einem ebenfalls federnd gleitenden, die Elektrode zentral umhüllenden, Schutzzylinder S. Bei Strommessungen saß die Auflagefläche des Schutzringes auf einer durch Kathodenzerstäubung hergestellten Goldbelegung der ihm zugekehrten Isolatorseite auf und verhinderte so jede Verfälschung der Meßwerte durch Leitung oder Sprühen. Die Meßelektrode endete am Boden des Stahlgefäßes in einem bernsteinisolierten Quecksilbernapf, der durch eine entsprechend abisolierte Verbindung mit einem Anschlußstecker auf der Außenseite verschraubt war. Fig. 3 zeigt eine Photographie der Elektrodenanordnung.

Fig. 3.
Die Elektrodenanordnung in der Hochdruckkammer.

2. Die *Steuerung der Hochspannung* erfolgte durch zwei Elektronenröhren, die vom Verfasser für diesen Spezialzweck gebaut wurden. Schaltskizze Fig. 4 zeigt die Verwendung.

Das Rohr R_1 liegt in Serie mit einem Schutzwiderstand von $10^6\,\Omega$ als Ventilrohr am ungeerdeten Pol der Hochspannungsmaschine (Influenzmaschine). Durch Beeinflussung seines Heizstromes dient es als in weiten Grenzen variabler, ferngesteuerter Vorschaltwiderstand. Das Rohr R_2 umgekehrt liegt parallelgeschaltet zum Kristall K und Hochspannungsvoltmeter V und hat folgende Konstruktion: Wie eine normale, große Elektronenröhre ist es zylindrisch gebaut mit Raumladungsgitter, Steuergitter und Anode, die Anode aber ist durchbohrt und läßt so einen Teil der Glühelektronen hindurchfahren auf eine zweite, mit der positiven Hochspannungsseite verbundene Anode, die vorgeschoben in einem einige

Zentimeter entfernten Ansatz untergebracht ist. Wird jetzt die normale Anode wie gewöhnlich an konstante, positive Zugspannung gelegt, ebenso das Raumladungsgitter positiv vorgespannt, das Steuergitter mit der Meßelektrode am Kristall verbunden, diese über einen Widerstand r von etwa $5 \cdot 10^6$ Ohm geerdet und an der Heizstromseite die variable Gittervorspannung S angebracht, so ist der Erfolg ein doppelter: Solange der Kristall K undurchschlagen ist, steuert die Gittervorspannung S den Röhrenstrom durch R_2, also einen variablen Nebenschluß zum Hauptkreis; dadurch wird eine Feinregulierung der Hochspannung erlaubt. Schlägt der Kristall durch, so wird das Gitter durch den Kristallstrom hochpositiv aufgeladen, entsprechend wird der Röhrenstrom von R_2 und damit der Nebenschluß so verstärkt, daß eine Maschine kleiner Leistung dagegen ihre Hochspannung nicht halten kann. Der Kristall ist also gegen

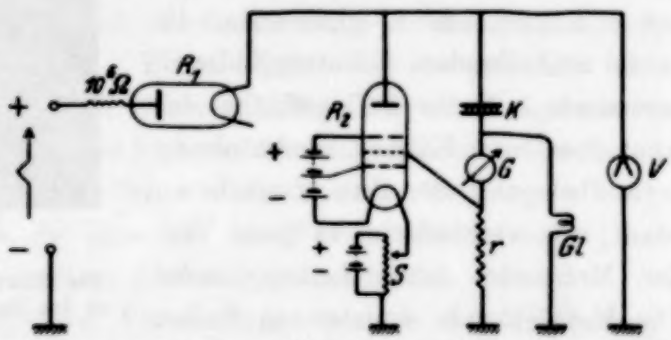


Fig. 4. Schaltschema zur Strom- und Spannungsmessung mit Röhrensteuerung.

weitere, starke Strombelastung geschützt. Ein dritter Zweck dieser Anordnung, den labilen Teil der Durchschlagscharakteristik durch Steuerung der Röhre mittels des Kristallstromes zu stabilisieren, scheiterte bisher aus kapazitiven Gründen.

3. Die *Meßinstrumente.* Als Hochspannungsvoltmeter V diente ein statisches Kondensatorinstrument nach Starke-Schroeder, Type für 100 000 Volt Gleich- und Wechselspannung, das der Verfasser der Güte der Notgemeinschaft verdankt. Als Strommesser G wurde meist ein S. & H.-Spiegelgalvanometer von 10^{-9} Amp. Empfindlichkeit verwendet. Um es vor Überlastung beim Durchschlag zu schützen, wurde eine Glimmlampe Gl, die entsockelt einen Widerstand größer 10^9 Ohm aufwies, in der skizzierten Form als Brücke von der Meßelektrode gegen Erde geschaltet. Hatte beim Durchschlag die Aufladung der Meßelektrode Glimmspannung erreicht, so sprach die Lampe an und leitete den Strom unter Umgehung des Galvanometers zur Erde ab. Diese Einrichtung hat sich sehr bewährt

und diente gleichzeitig als sehr bequemes optisches Kriterium, um einen Durchschlag anzuzeigen.

§ 6. Das Aussehen eines elektrischen Durchschlags. Zur experimentellen Entscheidung wurde zuerst die Frage gestellt, ob das Aussehen eines elektrischen Durchschlags bei Verwendung geeigneter Methoden nicht erheblich weitere Aufschlüsse über den Durchschlagsmechanismus liefern kann, als die bisher bekannte, in § 1, 7 gegebene Beschreibung vermuten läßt. Die folgenden Bilder zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Fig. 5 zeigt einen Durchschlag durch ein Deckgläschen bei etwa 25 Atm. Stickstoffdruck, ohne besondere Stromstärkebegrenzung (siehe unten) hergestellt und mit 60facher Vergrößerung photographiert. Es ist das übliche Bild einer durch einen Kinderball günstig zertrümmerten Fenster-

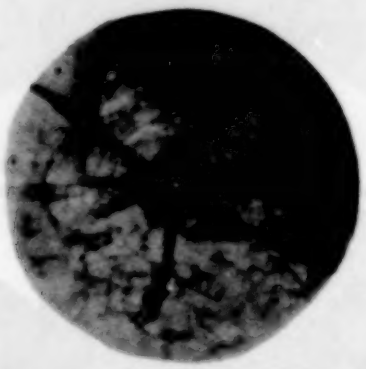


Fig. 5. Durchschlag durch ein Deckgläschen.
(Ohne Strombegrenzung, Vergrößerung 60fach.)

scheibe, sehr schön ausgebildet die spinnwebenartige Struktur sekundärer Sprünge. Wendet man nun den Trick an, durch Einbettung in ein Medium von gleichem Brechungsindex die ganze reflektierende Sprungstruktur verschwinden zu lassen, so zeigt schon dieser grobe Durchschlag etwas Interessantes, was der ersten Beobachtung entgehen mußte: In engster Umgebung des zentralen Durchschlagskanals haben sich in die Oberfläche des Glases die unter § 4 beschriebenen Lichtenbergschen Figuren eingegraben, sehr gut in den mit 400facher Vergrößerung hergestellten Bildern Fig. 6 und 7 an den geraden bzw. gegabelten Leuchtfäden als negativ bzw. positiv unterscheidbar.

Strukturen *im* eigentlichen Durchschlagskanal erkennbar zu machen, gelingt nicht dadurch, daß man die Gesamtstromstärke durch Vorschaltwiderstände auf ein geringes Maß herabdrückt; die Kapazität der Elektroden mit Zuleitung gibt immer noch zu einem so hohen Momentan-

stromstoß im Augenblick des Durchschlags Anlaß, daß alle feineren Einzelheiten zerstört werden. Hier führte der Weg zum Ziele, die *Elektroden* selber aus Widerstandsmaterial, *aus Griffelschiefer*, zu drehen, so daß sie etwa 10^9 bis 10^{10} Ohm Widerstand boten. Dadurch wurden die Ströme bei den Durchschlagsspannungen bis etwa 60 kV hinauf (entsprechend etwa 1,5 Millionen Volt/cm) auf Mikroampere gedrosselt. An den nun erhaltenen Durchschlägen, die man mit bloßem Auge kaum noch als Verletzung des

Fig. 6.
Dasselbe Deckgläschen in Immersion. Anode mit verästelten Entladungsbahnen. (Vergrößerung 400 fach.)

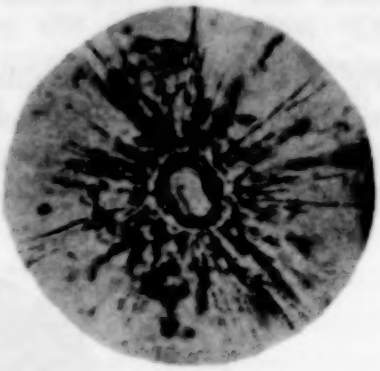


Fig. 7.
Dieselben Bedingungen wie in Fig. 6. Kathode mit geradlinigen Entladungsbahnen.

Fig. 8.
Durchschlag durch ein Deckgläschen unter Strombegrenzung. Blick auf die verkraterte Anodenseite und die Schatten der sich nach der Kathode hin verzweigenden Entladungsbahnen. (Vergrößerung 400 fach.)

Fig. 9.
Derselbe Durchschlag wie in Fig. 8. Blick auf die Kathodenseite mit Ausschußlöchern und den Schatten der von der Anode her sich verzweigenden Entladungsbahnen. (Vergrößerung 400 fach.)

Isolators erkennen konnte, zeigte sich etwas Neues: Es trat ein *ausgesprochener, mit der Spannung kommutierbarer Polaritätseffekt* auf. (Die Elektroden waren bei diesen Versuchen beiderseits mit gleichem Krümmungsradius halbkugelig angedreht, möglichst symmetrisch zum Isolator angeordnet und wurden außerdem, wie schon erwähnt, kommutierbar geschaltet, um Sekundäreffekte auszuschließen.)

Der Polaritätseffekt für Glas wurde zuerst dahin beschrieben, daß im gewöhnlichen Mikroskop unter sehr hoher Vergrößerung an der Anode (Fig. 8) eine Art Verkraterung sichtbar wird, während an der Kathode der Durchschlag nur als kleines, rundes Ausschußloch erscheint (Fig. 9). Außerdem läßt sich bei geeigneter Mikroskopbeleuchtung der Schattenwurf der Entladungsbahnen mitphotographieren und an ihm zeigen, daß der Durchschlag sich von der Anode herkommend erweist. Der Güte von Herrn Prof. Straubel verdankte es der Verfasser, daß er die Erscheinung näher räumlich mit dem Stereomikroskop untersuchen konnte, und hier zeigte sich als maßgebendes Kriterium bei allen bisher geprüften Materialien (Glas, Quarz, Steinsalz, Kalkspat und Baryt) Folgendes: *Die Entladungsbahnen folgen in Kristallen strukturbedingten Richtungen; sind mehrere Richtungen möglich* — das ist natürlich auch in amorphen Kristallen durch Feldverzerrung der Fall — *so verzweigt sich die Entladung in diese Richtungen derart, daß eine von der Anode vorgeschobene Einzelbahn in spitzen Winkeln nach der Kathode zu aufspaltet.* Diese Beobachtung mag belegt werden mit einer Stereophotographie, die besonders eindrucksvoll diese Erscheinung sichtbar macht.

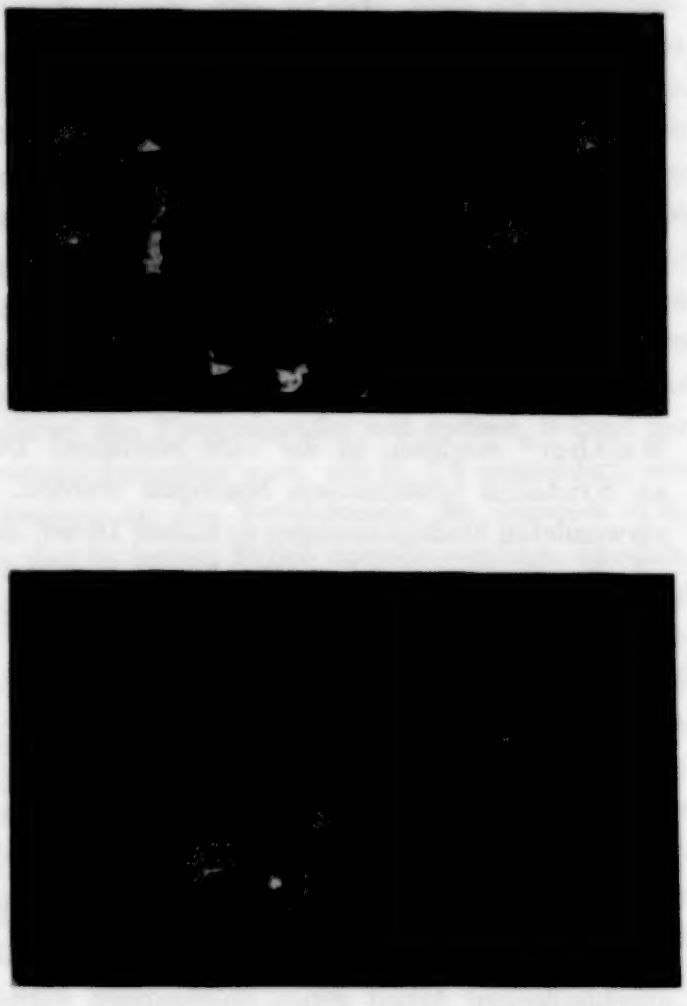


Fig. 10.
Stereo-Mikroskopaufnahme eines Durchschlages durch ein Steinsalzplättchen (unter Strombegrenzung). Blick auf die Oktaederpyramiden, deren Basisfläche auf der Kathodenseite aufsteht. Alle Entladungsbahnen verlaufen in der Flächen- oder Raumdiagonale. (Vergrößerung 48fach.)

Fig. 10 zeigt eine Stereoaufnahme am Steinsalz, in der Feldrichtung von der Anode zur Kathode hin gesehen. Die Entladungsbahnen verzweigen sich spitz nach unten unter Winkeln von 45° in die *Flächen- oder Raumdiagonalen*. Dank der vollkommenen Spaltbarkeit des Steinsalzes parallel zu den Würfelflächen spaltet der Kristall längs der Durchschlagsbahn in diesen Richtungen. Daher erscheinen an den sich verzweigenden Raumdiagonalen direkt die Oktaederflächen sichtbar und bilden *vierseitige Pyramiden* mit der *Basisfläche parallel zur Kathodenebene* und den Kanten parallel zu den Würfelflächen. *Beim Umpolen der Spannung stellen sich die Pyramiden* gegenüber den vorher erhaltenen *auf den Kopf*. — Nebenbei sei bemerkt, daß in den Entladungsbahnen am Steinsalz bei etwas höherer Strombelastung eine *blau-violette Verfärbung durch* Na-*Ausscheidung* eintritt. Dieser Effekt war bisher ebenfalls unbekannt.

§ 7. Diskussion des Resultats. Es muß gleich eingangs erwähnt werden, daß inzwischen vor einigen Monaten eine schöne Arbeit von Inge und Walther* erschien, in der zum erstenmal Durchschlagsuntersuchungen an Kristallen systematisch begonnen wurden. Die russischen Forscher verwendeten Stoßspannungen so kurzer Dauer, daß sie nur Teildurchschläge erhielten; entsprechend wirkte der noch unzerstörte Kristallrest als sehr hoher Vorschaltwiderstand und im Endresultat trat wie bei uns die *kristallographische Orientierung* der Durchschläge *klar* hervor. Ein *Polaritätskriterium* zu erkennen *und genauere Messungen* vorzunehmen, gelang mit jener Methode *nicht*, da sie mit der vollkommen unsymmetrischen Elektrodenanordnung: Spitze gegen Platte, arbeiten mußte, um überhaupt Durchschläge durch die dicken Kristallklötze zu erzielen, die bei dem Verfahren zur Verwendung kommen. — Auf die Gründe, warum ganz bestimmte Vorzugsrichtungen für die Einleitung eines Durchschlags im Kristall existieren, soll an Hand eines vollständigeren Materials in einer anschließenden Arbeit genau eingegangen werden; der Verfasser befindet sich hier *nicht* in Übereinstimmung mit den russischen Forschern. Auf andere Resultate der russischen Arbeit wird im Folgenden alsbald zurückgegriffen.

Wie kommen die Entladungsbahnen im Kristall zustande? Offenbar genau so, wie die unter § 4 diskutierten Lichtenbergschen Figuren und Gleitbahnen, nur daß die Rolle zwischen Isolator und Dielektrikum vertauscht ist: Um Gleitfunken längs der Oberfläche zu verhindern, ist das Gas durch hohen Druck längs der möglichen Durchschlagswege elek-

* L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **64**, 830, 1930.

trisch fester gewählt worden als die Isolatorplatte. Nehmen wir an, in den unter § 2 diskutierten Theorien sei auf alle Fälle der Gesichtspunkt richtig, daß Stoßionisation im festen Isolator stattfinden kann, so werden, wenn in der Nachbarschaft der Elektroden die Ionisierungsspannung des Kristalls erreicht ist, Entladungsbahnen in den Kristall vorwachsen. Stellen wir uns jetzt auf den Standpunkt, zu dem auch die russischen Forscher in ihrer letzten Arbeit noch neigen, daß die an der gewöhnlichen Stromleitung beteiligten Ionen als Träger der Stoßionisation den Durchbruch leiten, so folgt: Sind — wie in Steinsalz — die positiven Ionen die beweglichen Ladungsträger, so wandern sie nach der Kathode ab und lassen eine nach der Kathode zu ansteigende negative Raumladung stehen. Die Spitze dieses Raumladungsfadens wirkt genau wie im Falle des Leuchtfadens der anodischen Lichtenbergschen Figur (§ 4); es sind Gabelungen möglich, aber *in diesem Falle beweglicher Kationen nur mit dem spitzen Verzweigungswinkel zur Anode* hin. Im Baryt umgekehrt, bei dem das *Anion beweglicher* ist, müßten die *Verzweigungen mit spitzem Winkel zur Kathode* stehen. *Experimentell beobachtet* wird, wie in § 6 geschildert, *nur das letztere in genauer Analogie zu den Verhältnissen im Gasraum* (§ 4). So bleibt nur der Schluß, daß in beiden Fällen dasselbe vorliegt, nämlich, daß *auch im festen Dielektrikum Elektronen den Stoßionisationsprozeß verantwortlich führen**. Im Einzelnen wird man den Prozeß dann so verstehen müssen: Ist die Außenspannung so weit gesteigert, daß im Kristall vorhandene freie Elektronen — und solche sind schon durch die Höhenstrahlung immer in genügender Anzahl erzeugt — längs ihrer freien Weglänge** Ionisierungsgeschwindigkeit erhalten, so schiebt sich von der Anode her durch die stehenbleibenden positiven Ionen eine positive Raumladung vor, eventuell schon begleitet vom Zusammenbruch des in der Raumladungsbahn instabil gewordenen Gitters. Der Spannungsgradient an der Kathode richtet sich immer steiler auf, und möglicherweise wird zum Schluß durch elektrostatisches Zerreißen der kathodischen Kristallschicht der Gesamtdurchschlag noch schneller vollendet, als ihn die heranwandernde Stoßionisation allein abschließen würde.

---

* W. Rogowski wird, bei einer nochmaligen Diskussion des alten Versuchsmaterials (Arch. f. Elektrot. **33**, 569, 1930), unter Änderung seines früheren Standpunktes auch zu dieser Auffassung geführt. Die Begründung des Elektronenstandpunktes mit der Tatsache § 1, 2 ist jedoch nicht — wie in § 2, 2 gezeigt wurde — zulässig, ganz abgesehen davon, daß sie auch schon durch die Tatsache § 1, 3 entwertet wurde.

** Der Begriff der „freien" Weglänge wird in einer anschließenden Arbeit präzisiert.

§ 8. Sonstige experimentelle Resultate und ihre Deutung. Wie bewährt sich die Elektronenauffassung an dem übrigen experimentellen Material? Offenbar steht sie im Einklang mit den in § 1 genannten experimentellen Tatsachen; der in § 1, 5 an sich schon reichlich hypothetische Zusammenhang zwischen mechanischer und elektrischer Festigkeit verliert allerdings vorerst seine ursächliche Bedeutung, — wie weit er ihn zurückgewinnen kann, wird in einer anschließenden Arbeit diskutiert werden. Einzuordnen als neue Tatsachen sind vor allem die ungedeuteten Beobachtungen von Inge und Walther* über die Ausbildung der Entladungsbahnen bei ihrer Methode des Teildurchschlags; sie folgen unter der Rubrik „Beobachtung", während unter „Erklärung" die Ansicht des Verfassers vom Elektronenstandpunkt aus gegeben wird:

1. *Beobachtung*: Die Schnelligkeit, mit der sich die Entladung im Kristall ausbreitet, scheint *nicht von der Dauer* des Entladungsstoßes, *sondern von der Schnelligkeit des Spannungsanstiegs* abzuhängen.

Erklärung: Für die Lichtenbergschen Figuren gilt die analoge Tatsache, die Toepler in dem Gesetz präzisierte**: Die Wachstumsgeschwindigkeit von Gleitfiguren ist proportional und numerisch annähernd gleich der Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs am Gleitpol.

2. *Beobachtung*: In einem Steinsalzkristall, der durch einseitige Druckbeanspruchung deformiert wurde, ist die Schnelligkeit, mit der sich die Entladung verbreitet, merklich kleiner als in einem nichtdeformierten Kristall. Die Entladungsbahnen sind weniger regelmäßig, stark gebrochen . . .

Erklärung: Man muß erwarten und weiß es experimentell auch aus Beobachtungen am inneren lichtelektrischen Effekt***, daß jede Abweichung vom idealen Kristallbau die Elektronenleitfähigkeit beeinträchtigt, während im Gegensatz dazu die Ionenleitfähigkeit entsprechend der Smekalschen Lockerionentheorie sich erhöht. Da die Durchschlagsbahnen kristallographisch orientiert sind, muß man ferner bei Gitterstörung Bahnstörungen der geschilderten Art erwarten.

3. *Beobachtung*: Beim Übergang von einseitig gerichteter Stoßspannung zu gedämpften Hochfrequenzschwingungen (Wellenlänge etwa 60 m) ändert sich die Erscheinung wesentlich; die Entladungsbahn erweist sich als stark verzweigt und gebrochen.

---

* L. Inge u. A. Walther, l. c.

** M. Taylor, Phys. ZS. **22**, 80, 1921.

*** Siehe z. B. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, Berlin, Springer, 1928, S. 154.

Erklärung: Da für Kathode und Anode entsprechend § 4 gerade entgegengesetzte Raumladungsverteilungen als stationär in Frage kommen, müssen komplizierte Bahnverläufe und nicht einfach eine Superposition zweier Bahntypen erwartet werden. (Auf die gleichzeitig von den russischen Forschern beobachtete Änderung der kristallographischen Vorzugsorientierung wird in einer folgenden Arbeit eingegangen.)

4. *Beobachtung*: Die Polarität der Spitze ist von Bedeutung. Im NaCl ist bei positiver Spitze und im übrigen gleichen Bedingungen die Entladung etwa anderthalb- bis zweimal länger als bei negativer Spitze, im Baryt umgekehrt breitet sich die Entladung bei negativer Spitze schneller aus als bei positiver.

Erklärung: Um das prinzipielle Bild zu gewinnen, hatten wir uns bisher mit der ersten Näherung begnügt, daß die Raumladungen durch *stehenbleibende* Ionen gebildet werden, während die Elektronen abwandern. Innerhalb der Durchschlagszeiten sind aber natürlich gewisse, nach der Beweglichkeit der Ionen und der örtlichen Feldstärke abgestufte *Ionenbewegungen* möglich. Diese würden gerade im Falle des NaCl das Vortreiben der positiven Raumladung von der Anode aus fördern, die Kathode noch stärker durch positive Raumladungen abriegeln. Beim Baryt umgekehrt würde man daran denken, daß die negativen Ionen die Wirkung der positiven Raumladung weitgehend abschwächen; vielleicht sollte man aber erst die Tatsache als solche noch experimentell stärker sicherstellen.

5. *Beobachtung*: Die Temperatur übt auf die Erscheinung — gemessen an Steinsalz — einen bestimmten Einfluß aus. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die kristallographische Orientierung dieselbe wie bei Zimmertemperatur, die Länge der Äste bei im übrigen gleichen Bedingungen aber fünf- bis zehnmal kleiner. Bei 200° C nimmt dagegen die Länge der Entladungsbahnen im Vergleich zur Zimmertemperatur bedeutend ($\sim$ fünfmal) zu. Die Abhängigkeit von der Polarität wird kleiner.

Erklärung: Man wird zu untersuchen haben, wieweit diese Tatsachen als primärer Effekt anzusprechen sind oder ähnliche Sekundärerscheinungen darstellen, wie man sie von der Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes kennt. Neben Raumladungseinflüssen wäre in erster Linie Änderungen der Kristallstruktur Beachtung zu schenken; der Kristall kann durch jähes Abkühlen auf tiefe Temperatur durch innere Gleitungen Strukturzerstörungen erleiden, umgekehrt könnte sich bei Erwärmen die Lockerstruktur in einem für die Elektronenwanderung günstigeren Sinne ändern. Auch ist zu berücksichtigen, daß bei 200° C schon die Nach-

barschaft des Wärmedurchschlaggebiets, auch wohl in der Richtungsorientierung der Durchschläge, merkbar wird.

§ 9. Zusammenfassung. Nach einer kurzen Darstellung der für den „elektrischen" Durchschlag von festen Isolatoren bisher bekannten Tatsachen, der theoretischen Vorstellungen und der Schwierigkeiten, in die sie geraten, werden die neuen Resultate dieser Arbeit geschildert:

1. Es ist eine Mikromethode entwickelt worden, die auch noch Kristall*splitter* einwandfrei mit Hochspannung zu durchschlagen gestattet.

2. Erfahrungen bei den Vorversuchen wie auch die Rücksicht auf die spätere Diskussion experimenteller Resultate veranlassen den Verfasser, kurz das Entstehen der Lichtenbergschen Figuren, der Gleitfunkenbildung und des Gasdurchschlags darzustellen; es ergibt sich dabei eine Erklärung der Beobachtungen von Werner*.

3. Die eigentlichen Messungen ergeben die Existenz eines bei allen untersuchten Materialien auftretenden *Polaritätseffektes*, der auf die Deutung des Durchschlagsmechanismus als *Elektronenphänomen* führt.

4. Der *Elektronen*vorstellung im Gegensatz zur bisher herrschenden *Ionenvorstellung* ordnen sich *alle* vorliegenden, experimentellen Tatsachen ein.

5. Die *Durchschlagsbahnen in Kristallen* verlaufen *richtungsorientiert*. Diese Tatsache ist inzwischen schon in einer Arbeit von Inge und Walther** veröffentlicht worden; über die Ursache der Erscheinung ist der Verfasser anderer Meinung als die russischen Forscher. Eine nähere Diskussion dieser Frage wird für eine anschließende Arbeit zurückgestellt, da der Verfasser seine Daten zurzeit noch ergänzt.

6. An den Entladungskanälen in Steinsalz treten *blauviolett-verfärbte Bezirke* auf; Verfärbungserscheinungen unter Hochspannungseinfluß waren bisher nicht bekannt.

Es ist dem Verfasser ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. Straubel und der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* dafür zu danken, daß sie Apparate für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung stellten.

Göttingen, II. Physikal. Institut d. Universität, 10. Januar 1930.

---

* W. Werner, Ann. d. Phys. **86**, 95, 1928.
** L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **64**, 830, 1930.

Die elektrische Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in transversalen Magnetfeldern.

Von **O. Stierstadt** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1931.)

Der gegenwärtige Stand der Frage nach der Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in *transversalen* Magnetfeldern ist völlig ungeklärt. Es werden neue Messungen der Widerstandsänderung an sehr reinem Elektrolyteisen mitgeteilt. Das Vorzeichen ist bei Zimmertemperatur durchweg negativ. Dabei zeigt sich, daß eine starke Abhängigkeit des Effektes vom Kristallisationszustand des Materials besteht. Diese Erscheinung ist zurückzuführen auf das verschiedene Verhalten der einzelnen Kristallachsen gegenüber Widerstandsänderungen im Magnetfeld. — Auf Grund der Versuchsergebnisse wird eine physikalische Deutung der gesamten Erscheinungen über die Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen und in transversalen Magnetfeldern vorgeschlagen, welche die bisher bekannten Tatsachen qualitativ richtig wiedergibt. Insbesondere wird die Temperaturabhängigkeit und die damit aufs engste verknüpfte Vorzeichenfrage der Effekte für beide Feldrichtungen geklärt.

1. Einleitung. Der Einfluß eines magnetischen Querfeldes auf die elektrische Leitfähigkeit von Eisen ist bereits in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von W. Thomson* entdeckt worden und seitdem Gegenstand einer großen Reihe von theoretischen und experimentellen Arbeiten gewesen. Es finden sich aber unter der Fülle von Veröffentlichungen über die Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in transversalen Magnetfeldern auch nicht zwei Arbeiten, welche unter den gleichen Versuchsbedingungen angestellt sind und daher qualitativ und quantitativ in Übereinstimmung miteinander stehen. Nicht einmal über das Vorzeichen des Effektes herrscht Klarheit. So findet z. B. — um nur die neuesten und wichtigsten Arbeiten zu berücksichtigen — Kapitza** für den Transversaleffekt am Eisen bei der Temperatur der flüssigen Luft ein positives Vorzeichen, also eine Widerstandszunahme wie beim Longitudinaleffekt, Webster*** dagegen findet bei Zimmertemperatur ein negatives Vorzeichen, also eine Widerstandsabnahme. Andere Autoren schließlich beobachten beide Vorzeichen: Bei schwachen Transversalfeldern zunächst

---

* W. Thomson, Phil. Trans. **146**, 736, 1856.
** P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 229, 1929.
*** W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 611, 1927.

eine Widerstandszunahme und erst bei höheren Feldern eine Widerstandsabnahme *unter* den ursprünglichen Wert.

Der gegenwärtige Stand der Frage ist also als völlig ungeklärt zu bezeichnen. Ehe hier eine Deutung der stark voneinander abweichenden Ergebnisse anderer Autoren gegeben wird, sollen die Versuchsanordnung und die Messungen des Verfassers beschrieben werden, da sich aus ihnen hinterher die oben erwähnten Widersprüche in der bisherigen Literatur erklären lassen.

2. Die Versuchsanordnung. Das allgemeine Schema der Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Die Anordnung ist ähnlich der vom Verfasser

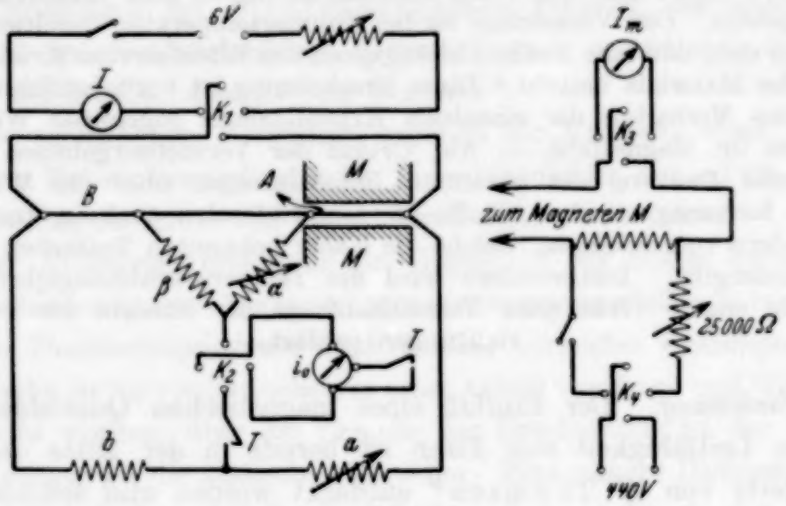


Fig. 1.
Schaltbild der Meßanordnung.

früher benutzten für die Untersuchung der Ferromagnetica Eisen und Nickel in longitudinalen Feldern*. Die Widerstandsänderungen wurden in einer Thomsonschen Doppelbrücke gemessen, welche von allen Meßverfahren die größte Genauigkeit und die geringsten Fehlerquellen gewährleistet. Für den Widerstand der zu untersuchenden Probe A ergibt sich nach den Kirchhoffschen Sätzen der Wert:

$$A = \frac{J\,B\,a + i_0\left[(B+a+b)\left(g+\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}\right)+(B+b)\,a\right]}{J\,b - i_0\left[g+\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}+B+b\right]} \qquad (1)$$

(g = Galvanometerwiderstand, B = 1 Normalohm, $b = \beta$ = 100 Ohm).

* O. Stierstadt, Phys. ZS. **31**, 561, 1930; ZS. f. Phys. **65**, 575, 1930.

Da hier stets die relative Widerstandsänderung gemessen wird, so hat man:

$$\frac{A - A_0}{A_0} = \frac{dw}{w} = \frac{1 + \frac{b}{Ba}\left[B + a + b - \frac{(B+b)^2}{C}\right]}{\frac{Jb}{i_0 C} - 1}, \tag{2}$$

worin die Größe C den Wert

$$C = g + B + b + \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \tag{3}$$

hat (A_0 bzw. w = Widerstand der Drahtprobe ohne Magnetfeld).

Die Empfindlichkeit der Messung der relativen Widerstandsänderung dw/w ist gegeben durch die Formel (2) und die Galvanometerempfindlichkeit. Die letztere betrug bei einem inneren Galvanometerwiderstand von $g = 10000$ Ohm:

$$e = 1{,}708 \cdot 10^{-9} \text{ Amp./Sktl. (cm)}. \tag{4}$$

Nimmt man ferner $J = 1$ Amp. und $w = 0{,}2$ Ohm (durchschnittliche Werte) und berücksichtigt, daß bei 70facher Vergrößerung $^1/_{10}$ mm $= {}^1/_{100}$ Skt. (entsprechend einem $i_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-11}$ Amp.) noch mit Sicherheit abgelesen werden konnte, so ergibt sich als untere nachweisbare Grenze der relativen Widerstandsänderung gemäß Formel (2) der Wert:

$$\left[\frac{dw}{w}\right]_{\text{Min.}} = 10^{-6}, \tag{5}$$

und somit als kleinste absolute noch meßbare Widerstandsänderung:

$$[dw]_{\text{Min.}} = 10^{-7} \text{ Ohm}, \tag{6}$$

d. h. der Wert von 1 Zehnmillionstel Ohm.

Zur Erzeugung der transversalen Magnetfelder diente ein Elektromagnet, von dem Fig. 2 eine Ansicht zeigt. Dieser Magnet wurde so gebaut, daß zwischen den Polschuhen in einer Fläche von 3×20 cm² ein starkes, homogenes Feld entstand. Die Polschuhe waren einfach auf die Magnetschenkel aufgesetzt, der Polabstand wurde gewährleistet durch zwei an den Polschuhen vorn und hinten angeschraubte Messingbacken. Diese Messingbacken dienten gleichzeitig dazu, den Drahthalter, der die zu untersuchende Eisenprobe trug, im Magnetfeld zu stützen und die verschiedenen Proben stets wieder in genau die gleiche Stellung zum Magnetfeld zu bringen. Außerdem war so durch Einsetzen verschieden großer Messingbacken der Polabstand leicht und in genau kontrollierbarer Weise zu variieren.

Die Eichung des Magneten erfolgte ballistisch mit einer Prüfspule von vier Windungen und einer Windungsfläche von $0{,}5 \times 15\,\mathrm{cm}^2$, welche im Magnetfeld um 180° gedreht wurde. Diese Spule von 3 Ohm Widerstand war auf einen Pertinaxzylinder von quadratischem Querschnitt gewickelt, so daß die Windungsfläche mit größter Genauigkeit bestimmt werden konnte. Auf diese Weise entgeht man den Schwierigkeiten und Fehlerquellen, welche die Benutzung der üblichen kleinen Prüfspulen mit geringem Wicklungsquerschnitt und vielen Windungen mit sich bringt, und

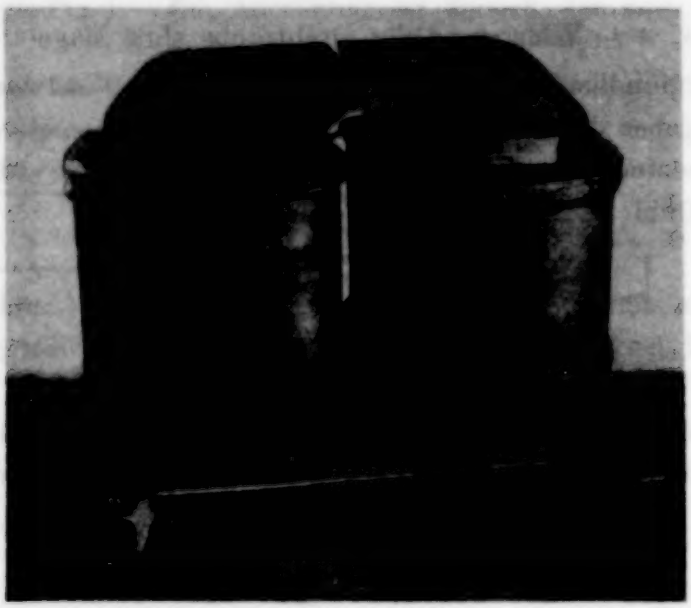


Fig. 2. Elektromagnet.

deren *wirksamer* Querschnitt nur durch Nacheichung in einem bekannten Normalfeld gefunden werden kann.

Fig. 3 zeigt die Eichkurve (jungfräuliche Kurve) des Elektromagneten für einen Polabstand von 8 mm, wie er bei den meisten Messungen benutzt wurde. Die Breite der Hysteresisschleife des Magneten für zu- und abnehmende Felder war sehr gering; für die Messungen wurde jedoch stets die jungfräuliche Kurve benutzt. Die Feldstärke zwischen den Polschuhen läßt sich unschwer auf 50 000 Gauß steigern, wenn man den Polabstand noch weiter verkleinert.

Besondere Sorgfalt mußte auf die Methode zur Einfügung und Befestigung der Drahtproben im Magnetfeld verwendet werden, da hier früheren Autoren nachweislich am leichtesten Fehler unterlaufen sind (siehe unten Kapitza).

Fig. 4 zeigt einen Achsenschnitt des Drahthalters, wie er bei unseren Messungen benutzt wurde. In einem Glasrohr G von genau 8 mm äußerem Durchmesser (Polabstand!) und 5 mm innerem Durchmesser befand sich der eigentliche Drahtträger E (schräg schraffiert), welcher den Draht D aufnahm. E war ein kreisförmiger Ebonitzylinder von 5 mm Durchmesser und 15 cm Länge, der an den Enden etwas abgedreht war, so daß sich ein Kupferrohrmantel M über ihn schieben ließ. Bei F war der Ebonitzylinder um etwa ein Drittel seines Durchmessers abgeflacht. Senkrecht zu der so entstandenen Ebene F wurde in den Zylinder eine Längsrille radial bis zur Achse eingefräst. Diese einige Zehntel Millimeter breite Rille nahm dann den Probedraht D auf, der sich also bei allen Messungen genau in

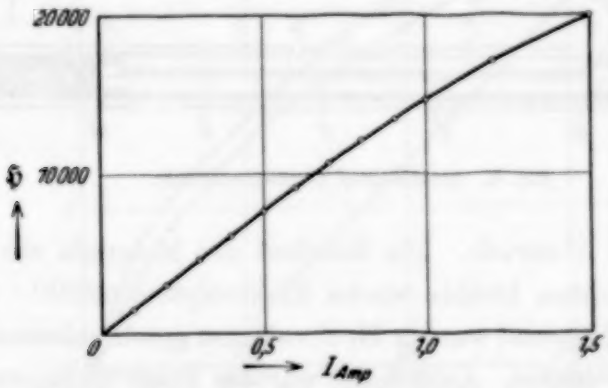


Fig. 3. Eichkurve des Elektromagneten (Polabstand 8 mm).

der Achse des ganzen Systems befand. Die Zuführung des Meßstromes erfolgte durch die beiden Kupferzylinder Cu von 5 mm Durchmesser (senkrecht schraffiert), welche, wie Fig. 4 zeigt, bei M bis auf eine dünne Wand aufgebohrt waren. Bei R ging der Probedraht D durch ein isolierendes Elfenbeinröhrchen und erst unter der Kupferdeckplatte der Schraube S erfolgte die Stromzuführung zu D. An den dicken Kupferenden 1 und 2 lagen die Strom- und Potentialklemmen des ganzen Systems. Der Widerstand der Kupferzylinder Cu konnte gegen den des Drahtes D vernachlässigt werden. Die benutzten Drähte mit kreisrundem Querschnitt waren 0,3 mm dick und etwa 15 cm lang.

Diese für ein Querfeld verhältnismäßig große Drahtlänge war nötig, um einer genau transversalen Orientierung zwischen Draht und Magnetfeld sicher zu sein. Je geringer die Drahtlänge ist, desto größer sind die möglichen Fehler in der Orientierung, die in früheren Arbeiten so häufig zu falschen Ergebnissen geführt haben. Im vorliegenden Falle betrug der größtmögliche Fehler falscher Orientierung nur etwa $^1/_{10}$ Bogengrad.

Das in Fig. 4 dargestellte Glasrohr G wurde bei den Messungen mit Paraffinöl gefüllt und zwischen die Polschuhe des Magneten auf die oben erwähnten Messingbacken aufgelegt. Endlich wurden noch Glasrohr und Feldraum durch einen Kupferkasten gegen den ungehinderten Zutritt der Außenluft abgeschirmt. Nach einigen Stunden hatte sich dann bei eingeschaltetem Meßstrom im Draht D die Temperatur des ganzen Systems soweit stabilisiert, daß mit den Messungen begonnen werden konnte. Von welcher Wichtigkeit eine gute Temperaturkonstanz bei diesen Messungen ist, zeigt z. B. die Tatsache, daß bei den untersuchten Elektrolyteisendrähten eine Temperaturschwankung um $^1/_{100}{}^0$ C eine ebenso große Widerstandsänderung hervorruft, wie ein inneres Feld von etwa 12 000 Gauß.

Fig. 4. Drahthalter (Achsenschnitt).

3. Reinheit des Materials. Die Reinheit des Materials war bemerkenswert. Die untersuchten Drähte waren Elektrolyteisendrähte von 0,3 mm Durchmesser. Das Material war im Hochvakuum geschmolzenes Elektrolyteisen und war *völlig gasfrei*. Auch sonst war das Eisen annähernd „spektroskopisch rein", die Verunreinigungen waren nur von der Größenordnung 10^{-5}. Dieses Material dürfte wohl das reinste Eisen sein, das zu Messungen über die Widerstandsänderung im Magnetfeld bisher überhaupt benutzt worden ist. Über einen die vorzügliche Reinheit charakterisierenden Effekt wurde schon früher ausführlich berichtet*: Beim Überschreiten des α-β-Umwandlungspunktes bei 905° C verkürzt sich der Draht, wenn der Umwandlungsprozeß im Hochvakuum vorgenommen wird, *momentan* um etwa 1% seiner Länge!

4. Ergebnisse. Das Ziel der Messungen ist, die relative Widerstandsänderung dw/w des Eisens im transversalen Magnetfeld darzustellen in Abhängigkeit von der Magnetisierung J bzw. vom *inneren* Felde B im Eisen. Denn das äußere Feld H ist nicht der in erster Linie widerstandsbestimmende Faktor. Dagegen ist im Transversalfeld der direkten Messung zunächst nur die relative Widerstandsänderung als Funktion der äußeren Feldstärke, $dw/w = f(H)$, unmittelbar zugänglich, und erst eine weitere Messung liefert den Zusammenhang zwischen innerer Feldstärke B und

* O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **65**, 575, 1930.

äußerer H, d. h. die Magnetisierungskurve $B = f(H)$, aus welcher sich dann die endgültige Darstellung

$$dw/w = f(B) \tag{7}$$

ergibt.

Fig. 5 zeigt nun die Widerstandsänderung einer ungeglühten Elektrolyteisenprobe ($I_{\text{transv.}}$) im Querfeld (unten). Zum Vergleich wurde die Widerstandsänderung derselben Probe auch im Längsfeld nachgemessen und in der oberen Hälfte der Figur eingetragen ($I_{\text{long.}}$; beachte den verschiedenen

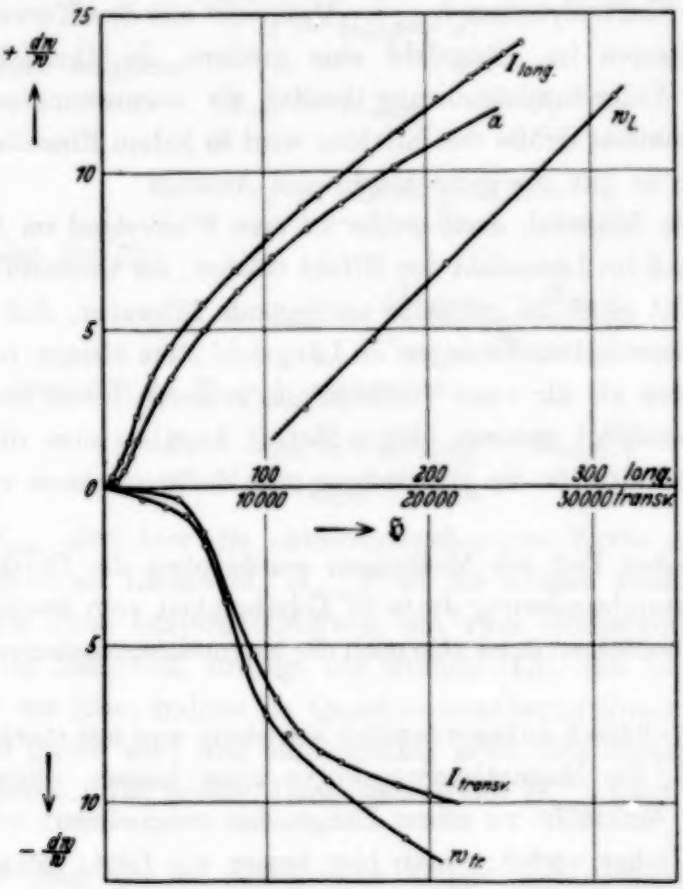


Fig. 5. Widerstandsänderung von Elektrolyteisen in Längs- und Querfeldern in Abhängigkeit von der äußeren magnetischen Feldstärke.

Maßstab der H-Achsen!). *Danach besitzt also Eisen im magnetischen Längsfeld eine Widerstandszunahme, im Querfeld dagegen eine Widerstandsabnahme!* Die Widerstandsänderung im Längsfeld ist bei derselben *äußeren* Feldstärke ganz bedeutend größer als im Querfeld. Ein Hauptgrund hierfür ist die im Querfeld außerordentlich starke Entmagnetisierung der senkrecht zur Drahtachse magnetisierten Proben (Entmagnetisierungsfaktor $N = \frac{1}{2}$!).

Einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Größe der Widerstandsänderung im Magnetfeld hat ferner die Reinheit des Materials. In Fig. 5 sind zum Vergleich zwei von Webster* an weichem Eisen aufgenommene Kurven eingezeichnet, $W_{tr.}$ und $W_{l.}$. Das von Webster benutzte Eisen besaß nicht angenähert die Reinheit wie das vom Verfasser benutzte. (Websters Kurve $W_{l.}$ ist zweifellos bei den hier betrachteten kleinen Feldern aus irgendeinem Grunde fehlerhaft. Verfasser hat selbst einen „technisch reinen" Eisendraht mit Verunreinigungen von der Größenordnung 1 Promille nachgemessen und fand die Kurve *a*, also qualitativ denselben Verlauf wie das Elektrolyteisen $I_{long.}$). Man sieht aus den Kurven, daß das reine Elektrolyteisen im Längsfeld eine größere, im Querfeld dagegen eine geringere Widerstandsänderung besitzt als verunreinigtes Material. Also nicht die *absolute* Größe des Effektes wird in jedem Einzelfalle heraufgesetzt, sondern es gilt die ganz allgemeine Aussage:

Je reiner das Material, desto größer ist sein Widerstand im Magnetfeld, in dem Sinne, daß im Längsfeld der Effekt stärker, im Querfeld schwächer wird. In der Tat zeigt die gesamte vorliegende Literatur, daß die bisher gemessenen Widerstandsänderungen im Längsfeld stets kleiner, im Querfeld stets größer waren als die vom Verfasser am reinsten Eisen beobachteten Effekte. Das bestätigt unseren obigen Satz. Angaben über die Reinheit des Materials sind also für die Beurteilung von Meßergebnissen von größter Bedeutung.

Als eigentliches Ziel der Messungen wurde oben die Darstellung der relativen Widerstandsänderung dw/w in Abhängigkeit vom *inneren* Felde B bezeichnet. Wir benötigen dazu also noch die Magnetisierungskurve $B = f(H)$ des Materials.

Es ist nun technisch außerordentlich schwierig und mit starken Fehlerquellen behaftet, die Magnetisierungskurve eines langen, dünnen Eisendrahtes, welcher senkrecht zu seiner Längsachse magnetisiert wird, direkt aufzunehmen. Daher verfährt man hier besser wie folgt: Man mißt die Magnetisierungskurve des Materials bei Längsmagnetisierung, $B = f(H_{res.})$ (gegebenenfalls unter Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors N der Probe, durch welchen $H_{res.} = H_{urspr.} - N \cdot J$ wird). Unter der Annahme, daß das Material in allen Richtungen im Mittel homogen und isotrop sei, gilt dann diese Magnetisierungskurve für jede beliebige Magnetisierungsrichtung relativ zur Drahtachse. Die Magnetisierungskurve $B = f(H_{urspr.})$ dagegen, welche wir zur Umrechnung der Widerstandsänderung als Funktion von B gebrauchen, wird je nach der Lage des Materials

* W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 196, 1926/27; **114**, 611, 1927.

relativ zum Felde und dem dadurch bedingten Entmagnetisierungsfaktor verschiedene Formen aufweisen. Man muß also für unseren Zweck, um die Magnetisierungskurve im Längsfeld benutzen zu können, den Entmagnetisierungsfaktor für die Form der Drahtprobe kennen. Dieser Faktor N ist nun für einen langen, dünnen Draht von kreisförmigem Querschnitt (also gleichmäßiger innerer Magnetisierung), welcher senkrecht zur Drahtachse magnetisiert wird, bekannt. Er beträgt $N = \frac{1}{2}$. Man findet also die gesuchte Beziehung zwischen B und $H_{\text{urspr.}}$ in folgender Form.

Es ist:

$$B = H_{\text{res.}} + J. \tag{8}$$

Nun ist nach obigem:

$$H_{\text{res.}} = H_{\text{urspr.}} - N \cdot J, \tag{9}$$

also:

$$J = \frac{H_{\text{urspr.}} - H_{\text{res.}}}{N}. \tag{10}$$

Daraus folgt für (8):

$$B = H_{\text{res.}} + \left(\frac{H_{\text{urspr.}} - H_{\text{res.}}}{N}\right). \tag{11}$$

Mit dem obigen Wert $N = \frac{1}{2}$ ergibt das:

$$\left.\begin{aligned} B &= H_{\text{res.}} + 2\,(H_{\text{urspr.}} - H_{\text{res.}}), \\ B &= 2 \cdot H_{\text{urspr.}} - H_{\text{res.}} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

B und $H_{\text{res.}}$ sind hier die zusammengehörigen Werte aus der Magnetisierungskurve im Längsfeld, $H_{\text{urspr.}}$ ist die äußere Feldstärke des Querfeldes. Da diese letztere durchweg um zwei Zehnerpotenzen größer ist als $H_{\text{res.}}$ im Längsfeld, so folgt aus Formel (12), daß die innere Magnetisierung B des Eisendrahtes im Querfeld annähernd linear mit der äußeren Feldstärke gehen wird und zahlenmäßig etwa den doppelten Betrag derselben erreicht. Bei großen Längsfeldstärken $H_{\text{res.}}$ biegt dann die Kurve aber um.

Fig. 6 zeigt die so bestimmten Magnetisierungskurven der Probe I im Längs- und im Querfeld. (Die H-Achsen müssen in verschiedenem Maßstab gezeichnet werden.)

Auf Grund der Fig. 6 können wir jetzt die relative Widerstandsänderung des Elektrolyteisens als Funktion des inneren Feldes darstellen. Fig. 7 zeigt die Ergebnisse. Der Charakter der Kurvenform ändert sich gegenüber der Fig. 5 für das Querfeld fast gar nicht, für das Längsfeld dagegen sehr wesentlich. Leider konnten hier die Längsfeldstärken noch nicht so weit gesteigert werden, daß die $dw/w = f(B)$-Kurve schon zur Sättigung umbiegt. Über solche Messungen wird bald berichtet werden.

In Längsfeldern ist der Effekt stärker als in Querfeldern, doch bleibt die Größenordnung die gleiche. Das Vorzeichen ist verschieden, wird aber, wie wir weiter unten sehen werden, für beide Effekte gleich und positiv, sobald die Temperaturen nur hinreichend niedrig sind.

Man kann nun hier die Frage stellen, ob sich im Querfeld eine ähnliche Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Vorgeschichte des Materials bemerkbar macht, wie sie vom Verfasser früher im Längsfeld beobachtet wurde*. Im Längsfeld zeigt sich nämlich, daß die positive Widerstandsänderung um so stärker ist, je mechanisch und magnetisch „weicher"

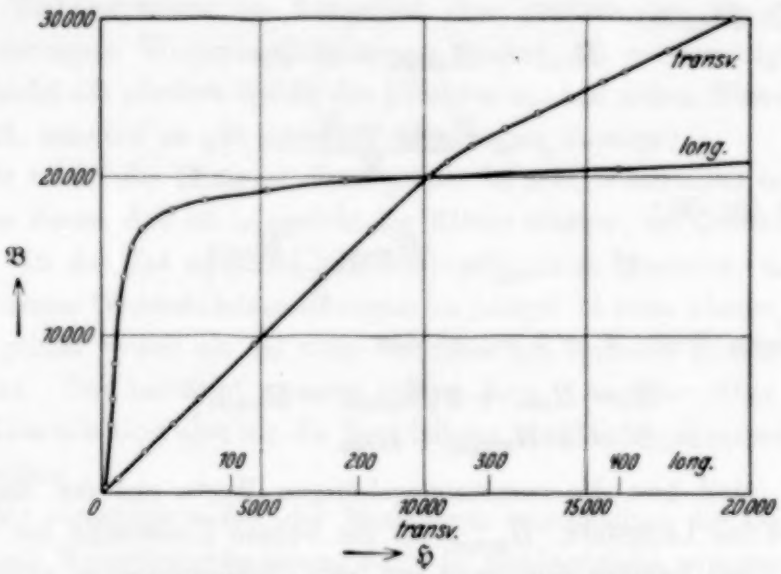


Fig. 6. Magnetisierungskurven von Elektrolyteisen im Längs- und Querfeld (ungeschert).

das Material ist. Dabei können Unterschiede in der relativen Widerstandsänderung bis zu 100% und mehr auftreten. Analoge Versuche wurden auch im Querfeld angestellt und führten zu dem folgenden eigenartigen Ergebnis:

Wenn man die Elektrolyteisendrähte im Hochvakuum geglüht hatte** und dann in der beschriebenen Weise in das Magnetfeld hineinbrachte, so zeigte sich, wenn man jetzt den Draht innerhalb des Feldes um seine Längsachse drehte, *bei konstanter äußerer Feldstärke ein periodisches Ab- und Zunehmen der relativen Widerstandsänderung.* Diese periodische

* O. Stierstadt, Phys. ZS. **31**, 561, 1930.

** Die Anordnung zum Glühen der Drähte, welches nur im Hochvakuum vorgenommen werden darf, ist bereits in einer früheren Mitteilung angegeben worden: O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **65**, 575, 1930.

Schwankung war so groß, daß bei nicht zu hohen äußeren Feldern sich sogar das Vorzeichen des Effektes umkehren konnte, die Widerstandsänderung zeitweilig positiv wurde. Es ließ sich also für ein solches Material eine eindeutige Beziehung zwischen Widerstandsänderung und Feldstärke gar nicht angeben. Qualitativ verläuft die Erscheinung zwar für alle Drehungswinkel der Drahtachse so wie in Fig. 5 für die ungeglühte Probe I

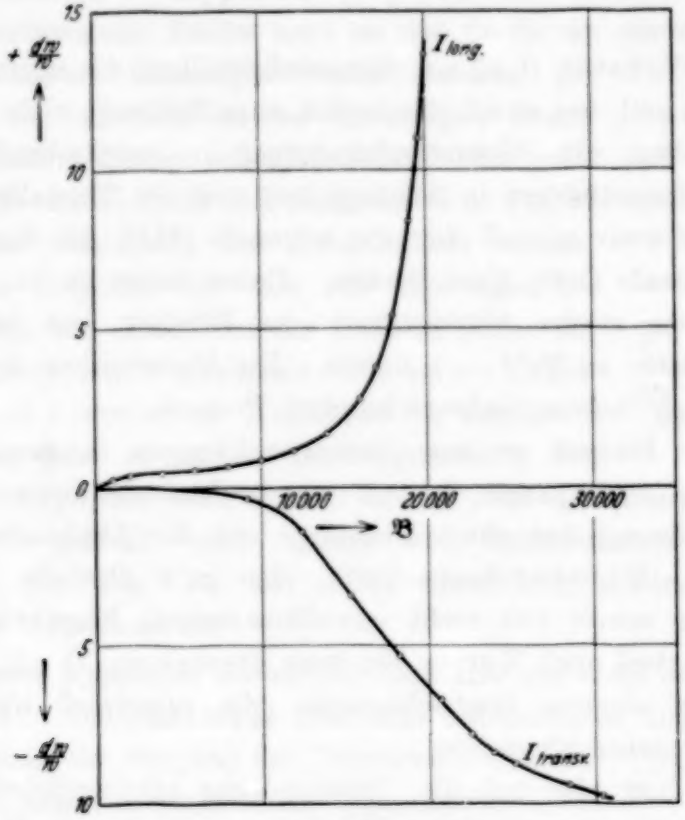


Fig 7. Widerstandsänderung von Elektrolyteisen in Längs- und Querfeldern in Abhängigkeit von der Magnetisierung.

angegeben. Quantitativ ergeben sich aber so große Verschiedenheiten der Widerstandsänderung (bis zum Verhältnis 1 : 5), daß dieselben unmöglich durch experimentelle Fehler bedingt sein können.

Eine Erklärung dieser Eigentümlichkeit ist wohl nur auf folgende Weise möglich. Beim Glühen im Vakuum rekristallisierten die Drähte selbst bei kürzesten Glühdauern außerordentlich stark. Wegen der ausgezeichneten Reinheit des Materials verlief der Rekristallisationsprozeß selbst bei Glühdauern unter einer Minute so spontan, daß nach geeigneter Ätzung der Probe (alkoholische Salpetersäure) die Kristallstruktur mit unbewaffnetem Auge gut erkennbar war. Im Mittel betrug die Größe

der einzelnen kleinen Eisenkristalle mehrere Millimeter. Ob eine Vorzugsrichtung der einzelnen Kristallitorientierungen relativ zur Drahtachse bestand, wurde nicht näher untersucht. Jedenfalls ist aber ein so beschaffenes Material nicht mehr in dem von uns oben geforderten Sinne als homogen und isotrop zu bezeichnen. Meistens kommen auf die ganze Drahtlänge nicht so viel Einzelkristallite, daß man von einer Gleichverteilung im Mittel der verschiedenen Kristallachsen relativ zu Feld- und Stromrichtung sprechen könnte.

Nun hat Webster (l. c.) an Eiseneinkristallen, die allerdings nicht sehr rein waren und, wie er selbst schreibt, zum Teil noch viele kleine Einschlüsse enthielten, die Widerstandsänderung in longitudinalen und in transversalen Magnetfeldern in Abhängigkeit von der Kristallorientierung untersucht, und zwar speziell für die trigonale (111), die digonale (110) und die tetragonale (100) Kristallachse. Dabei findet er im Längs- wie im Querfeld eine starke Abhängigkeit des Effektes von der Kristallorientierung relativ zu Feld und Strom. Die Unterschiede betragen für die verschiedenen Achsen mehrere hundert Prozent.

Auf diesen Einfluß gewisser Vorzugsrichtungen in den rekristallisierten Drähten dürfte auch die von uns beobachtete Schwankung der Widerstandsänderung bei einer Drehung um die Drahtachse zurückzuführen sein. Webster beobachtete eine ganz ähnliche periodische Schwankung an seinen (oft recht unvollkommenen) Eisenkristallen und gibt in seiner Arbeit auch Kurven für diese Erscheinung (l. c.). Von einer Wiedergabe der eigenen Beobachtungen, die prinzipiell nichts Neues bringen, wurde daher abgesehen.

Man muß hier also auf die Untersuchung rekristallisierter Drähte verzichten, da die quantitativen Ergebnisse mit jedem Materialstück variieren werden und nur durch statistische Gesetzmäßigkeiten bestimmt sind. Aus diesem Grunde wurde für unsere Messungen in Fig. 5 und 7 ungeglühtes Elektrolyteisen benutzt, bei dem man sicher sein konnte, daß keine Kristallachse wesentlich bevorzugt war. Eine Drehung solchen Materials um die Längsachse ergab auch keine Schwankungen mehr in der Stärke der Widerstandsänderung.

Diese Schwankungserscheinungen bei rekristallisierten Drähten sind nun zweifellos einer der wesentlichen Gründe für die oft sehr starken Abweichungen zwischen den Ergebnissen verschiedener Autoren, wie sie in der Literatur zutage treten, so daß auch an der gleichen Materialprobe die verschiedensten Ergebnisse ermittelt werden können. Es ist also vor jeder Untersuchung, wenn man sich über die Art der Kristallisation des

Materials nicht von vornherein klar ist, eine kristallographische Untersuchung der Proben vorzunehmen, um festzustellen, ob die hier beschriebenen Schwankungserscheinungen zu befürchten sind.

Es war schon oben darauf hingewiesen worden, daß die Kapitzaschen Messungen (l. c.) über die Widerstandsänderung der Metalle in Magnetfeldern zwar qualitativ richtig sind, quantitativ aber durch einen prinzipiellen Fehler in der Apparatur Kapitzas fast sämtlich gefälscht sind. Dieser experimentelle Fehler liegt an der Stelle, an der so häufig schon die sorgfältigsten Messungen vieler Autoren gescheitert sind, nämlich an der unrichtigen Orientierung zwischen Strom und Magnetfeld. Ich gebe in Fig. 8 die der Kapitzaschen Arbeit (l. c. Fig. 3) entnommene Abbildung des Drahthalters wieder, wie er von Kapitza für fast alle Messungen benutzt worden ist. Hier wird der Draht *d* bifilar auf einen Ebonitzylinder *c* gewickelt. Die beiden Drahtenden *a* und *b* werden an Kupferplatten angelötet; von diesen geht es in die Meßapparatur. Der ganze Ebonitzylinder wird nun so in das Feld der (eisenlosen) Magnetisierungsspule gestellt, daß Spulen- und Zylinderachse parallel laufen (Kapitza, l. c. Fig. 1). Mit dieser Anordnung werden die Querfeldmessungen vorgenommen.

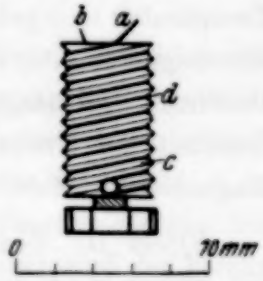


Fig. 8. Drahthalter nach *P. Kapitza*.

An dieser Apparatur beobachtet man aber gar nicht den reinen Transversaleffekt. Vielmehr wirkt hier eine beträchtliche *longitudinale Komponente infolge der Steigung der Drahtwindungen mit!* (Die Fig. 8 ist nach Kapitzas Angaben maßstäblich gezeichnet.)

In dieser Anordnung hat nun Kapitza von den 35 von ihm untersuchten Metallen einerseits alle flüssigen, andererseits alle diejenigen nachgemessen, welche in Drahtform herzustellen sind, insgesamt etwa 30 Stück. Bei diesen Metallen bedürfte es also noch einer exakten Nachprüfung im transversalen Felde, ehe man hier quantitative Schlüsse, vor allen Dingen einen Vergleich mit der Frank-Sommerfeldschen Theorie (siehe unten) ziehen kann.

Man hat es bei der Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in Magnetfeldern wohl zweifellos mit der Überlagerung zweier verschiedener Effekte zu tun.

Effekt A: Erstens spielt hier die normale metallische Widerstandsänderung eine Rolle, wie sie Kapitza für fast alle Metalle untersucht

hat*. Danach erfahren alle *nicht* ferromagnetischen Stoffe in Längs- *und* in Querfeldern stets eine Widerstandsänderung positiven Vorzeichens, d. h. eine Widerstandszunahme. Diese Erscheinung ist qualitativ geklärt. Ob es sich dabei im einzelnen um eine direkte Einwirkung des Feldes auf das freie Elektron handelt, oder ob etwa durch das Magnetfeld die Bindungsenergie des Leitungselektrons an die Atome variiert wird oder dergleichen, steht noch nicht fest. Die Größe des Effektes ist, wie Kapitza gezeigt hat, im hohen Grade von der Reinheit des Materials und von der Temperatur abhängig, in dem Sinne, daß das reinere Material und die tiefere Temperatur eine größere positive Widerstandsänderung zeigen. Aus unseren Messungen (Fig. 5) ergibt sich, daß dieser Effekt auch bei der Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe wirksam bleibt; mit zunehmender Reinheit der Probe wird der jeweilige Widerstand des Eisendrahtes im Magnetfeld größer.

Effekt B: Zweitens hat man es aber bei der Widerstandsänderung des Eisens noch mit einem spezifisch ferromagnetischen Effekt zu tun, welcher wahrscheinlich durch das innere Molekularfeld hervorgerufen wird. Dieser spezifisch magnetische Effekt wirkt im Querfeld sicher widerstandsvermindernd, da sonst die Widerstandsabnahme der Ferromagnetika im Querfeld unerklärlich wäre. Wie er im Längsfelde wirkt, ob widerstandsvermindernd oder -erhöhend, läßt sich von vornherein nicht mit Sicherheit sagen. Man kann aber zeigen, daß er sich wahrscheinlich auch im Längsfeld widerstandsvermindernd auswirkt. Auf diese Weise gelingt es, eine Deutung zu geben für die Gesamtheit der an ferromagnetischen Stoffen bisher beobachteten Erscheinungen über Widerstandsänderung im Magnetfeld, ihre Temperaturabhängigkeit, das verschiedene Verhalten in Längs- und in Querfeldern, die Vorzeichenfrage usw. Die folgenden Überlegungen sollen dieser Erklärung dienen.

Dazu sind zunächst zwei Tatsachen wesentlich:

1. Weiss und Forrer** haben für ferromagnetische Stoffe gezeigt, daß ein *äußeres Magnetfeld eine Zunahme der spontanen Magnetisierung bewirkt*. Diese Zunahme ist um so größer, je stärker das Magnetfeld und je höher die Temperatur ist (unterhalb des Curiepunktes).

2. Die Widerstandstemperaturkurve, $W = f(T)$, zeigt für Ferromagnetika *oberhalb* des Curiepunktes den normalen, auch für andere Metalle gültigen, annähernd linearen Verlauf. *Unterhalb* des Curiepunktes bleibt

* P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 229, 1929.
** P. Weiss u. R. Forrer, Ann. de physique (10) **5**, 153, 1926.

dagegen diese Linearität der $W = f(T)$-Kurve nicht wie bei anderen Metallen bestehen, sondern hier zeigen die ferromagnetischen Stoffe einen plötzlichen starken Abfall des Widerstandes. Nach Gerlach ist also das Auftreten der spontanen Magnetisierung unterhalb des Curiepunktes mit einer Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft: „Der magnetischen Ordnung der Magnetonen entspricht eine störungsfreie Bewegung der Elektronen"*.

Auf Grund dieser zweiten Tatsache muß der von Weiss und Forrer beobachtete Effekt, die Zunahme der spontanen Magnetisierung im äußeren Felde, widerstandsvermindernd wirken.

Von diesem Standpunkt aus läßt sich nun die Mannigfaltigkeit der beobachteten Erscheinungen über die Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen und in transversalen Magnetfeldern wenigstens qualitativ verstehen. Betrachten wir zunächst das Längsfeld.

Im *Längsfeld* ist die Widerstandsänderung der Ferromagnetika bei normalen Temperaturen positiv. Mit sinkender Temperatur wird der Effekt stärker (Kapitza), wie es für normale Metalle der Fall sein soll. Der widerstandsvermindernde *Weiss-Forrer-Effekt* spielt bei sehr tiefen Temperaturen und geringen Feldstärken, wie unter *B* gezeigt, keine Rolle mehr. Werden die Feldstärken größer, so kann er neben dem normalen Effekt *A* wieder zur Geltung kommen. In der Tat ist von einigen Beobachtern festgestellt worden, daß bei sehr starken longitudinalen Feldern eine langsame Abnahme des Widerstandes eintritt. Dieselbe könnte eben durch die Zunahme der spontanen Magnetisierung infolge des starken Außenfeldes (einige Tausend Gauß genügen) erklärt werden. (Darauf weist schon W. Gerlach hin.) — Läßt man umgekehrt die Temperatur wachsen, so soll nach *A* die Widerstandserhöhung geringer werden, nach *B* die Verringerung durch die Zunahme der spontanen Magnetisierung größer. In der Tat zeigen die schönen Arbeiten von Williams** und Gerlach (l. c.), daß die Widerstandszunahme im Längsfeld bei hohen Temperaturen bis zum Curiepunkt immer geringer wird und sogar in eine völlige Widerstandsabnahme übergeht. Diese durch die spontane Magnetisierung hervorgerufene Widerstandsabnahme überwiegt hier also den normalen, widerstandserhöhenden Effekt *A*, der auf ein Minimum herabgesunken ist. (Vgl. hierzu die Ausführungen von W. Gerlach, l. c.)***.

---

* W. Gerlach, ZS. f. Phys. **59**, 847, 1930; Ann. d. Phys. **6**, 772, 1930.

** W. E. Williams, Phil. Mag. (4) **9**, 77, 1905.

*** Bei kleinen longitudinalen Feldern scheint zu dem hier betrachteten noch ein parallel mit der Magnetisierung gehender Effekt mitzuwirken. Denn

Im *Querfeld* liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, obwohl hier das Vorzeichen bei normalen Temperaturen zunächst umgekehrt ist. In Querfeldern waren die Feldstärken fast aller Autoren bisher immer um etwa zwei Zehnerpotenzen größer als bei den entsprechenden Längsfeldversuchen; daher ist das Verhalten der Ferromagnetika in schwachen Querfeldern bisher nicht hinreichend geklärt. Prinzipiell sollte man hier zunächst dasselbe erwarten wie im Längsfeld, d. h. eine im wesentlichen durch den Effekt A bedingte Widerstandserhöhung*. Dieser Effekt wird aber sehr bald gesättigt, d. h. feldunabhängig (konstant). Mit zunehmendem Felde gewinnt dann der widerstandsvermindernde Effekt B immer mehr an Bedeutung. Bei einigen tausend Gauß, wo in der bisherigen Literatur die Messungen meistens erst beginnen, überwiegt dann vielleicht der Effekt B den Effekt A bereits, so daß eine Widerstandsverminderung resultiert. In stärkeren Transversalfeldern bleiben die Widerstandsänderungen weiter negativ.

Die Temperaturabhängigkeit des Quereffektes ist ferner in Strenge so wie unsere Theorie es erfordert: Je tiefer die Temperatur, desto mehr zeigt sich der widerstandserhöhende Einfluß von A und desto geringer wird B. Dies sieht man auch aus Kapitzas Messungen für Eisen und Nickel. Für Eisen ist der Einfluß der tiefen Temperatur der flüssigen Luft sogar so stark, daß die Widerstandsabnahme durch den Effekt B gar nicht mehr von Bedeutung ist und sich im Querfeld nur noch eine Widerstandszunahme ergibt. Für Nickel bleibt zwar das Vorzeichen noch negativ, die Widerstandsänderung wird aber mit sinkender Temperatur auch hier beträchtlich geringer**. — Auch für höhere Temperaturen bis zum Curiepunkt

---

der nach obigem hier wirksame Effekt A würde nach Frank-Sommerfeld (N. H. Frank, ZS. f. Phys. **64**, 650, 1930) eine Widerstandsänderung mit dem Verlauf

$$\frac{dw}{w} = \frac{BH^2}{1 + CH^2} \tag{7}$$

ergeben, also eine bei kleinen Feldern proportional H^2 gehende Widerstandserhöhung. Tatsächlich ist der Verlauf hier etwas anders und geht mit einer höheren Potenz des Feldes. Er zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Magnetisierung selbst (O. Stierstadt, Phys. ZS. **31**, 561, 1930; ZS. f. Phys. **65**, 575, 1930).

* Leider liegen hier über kleine transversale Felder noch keine exakten Messungen vor. Immerhin dürfte der so häufig als Fehler bezeichnete anfängliche Anstieg des Widerstandes in schwachen Querfeldern, wie er von manchen Autoren beobachtet ist, in obigem seinen Grund haben, also durchaus reell sein. Messungen hierüber sind im Gange.

** Vgl. aber dazu den oben (S. 737) besprochenen Fehler in der Kapitzaschen Versuchsanordnung, welcher zwar die Resultate nicht qualitativ, wohl aber quantitativ ändert.

und darüber hinaus ist die Widerstandsänderung im Querfeld verfolgt worden. Hier wird der Einfluß des äußeren Feldes auf die Zunahme der spontanen Magnetisierung (B) immer stärker und somit der Widerstand immer geringer. Der Effekt der Widerstandsänderung nimmt also im Querfeld bei steigender Temperatur zu, während er im Längsfeld abnimmt, ganz wie unsere Annahme es erfordert.

Die hier vorgeschlagene Erklärung für die Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in Magnetfeldern ist sicher noch in ihren Einzelheiten weiter auszubauen bzw. zu modifizieren, insbesondere wo es sich um die spezielle Form des Kurvenverlaufs handelt und um die Größe des Zuwachses der spontanen Magnetisierung mit dem äußeren Felde. Darauf wurde schon beim Längsfeld hingewiesen; beim Querfeld gilt entsprechendes. Auch hier wird sich die Wechselwirkung zwischen der Achse des magnetischen Moments und der Stromrichtung noch in besonderer Weise geltend machen. Unsere Deutung gibt aber zunächst die beobachteten Erscheinungen in beliebigen Feldern qualitativ richtig wieder. Sie erklärt die eigentümlichen Unterschiede zwischen den Effekten in longitudinalen und transversalen Magnetfeldern. Sie liefert in fast allen Fällen das richtige Vorzeichen, und wo sie darüber nichts Eindeutiges aussagen kann, steht sie zum mindesten in Einklang mit den Beobachtungen. Die eigenartige Temperaturabhängigkeit wird von dieser Theorie in völlig ungezwungener Weise wiedergegeben. Als letzte Schlußfolgerung läßt sich aus ihr der Satz ableiten:

Bei hinreichend tiefen Temperaturen ist die Widerstandsänderung aller Metalle, auch der Ferromagnetika, in longitudinalen wie in transversalen Magnetfeldern positiv.

5. Zusammenfassung und Schluß. Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, wo weitere Messungen einzusetzen haben, um die Frage nach der Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in Magnetfeldern endgültig zu klären; nämlich einmal in schwachen Transversalfeldern und zweitens in starken Longitudinalfeldern. Denn im ersten Falle müßte sich der Effekt A ebenso wie in schwachen Längsfeldern widerstandserhöhend bemerkbar machen, im zweiten dagegen müßte bei hinreichender Feldstärke der Effekt B immer mehr an Bedeutung gewinnen und den Widerstand vermindern. In beiden Fällen liegen, wie oben gezeigt, schon Anzeichen für dieses Verhalten vor. Über eingehendere Messungen hierüber wird demnächst berichtet werden.

Zusammenfassend können wir über die Widerstandsänderung von Elektrolyteisen in transversalen Magnetfeldern folgendes sagen:

1. Elektrolyteisen besitzt im magnetischen Querfelde eine beträchtlich geringere Widerstandsänderung als anderes Eisen mit irgendwelchen Verunreinigungen. Das Vorzeichen ist bei Zimmertemperatur negativ. Die Größe der relativen Widerstandsänderung erreicht im Anfang des magnetischen Sättigungsgebietes die Größenordnung 1 Promille.

2. Der Kristallisationszustand ist von wesentlichem Einfluß auf die Größe der Widerstandsänderung, da die einzelnen Kristallachsen ein verschiedenes Verhalten gegenüber der Widerstandsänderung im Magnetfeld aufweisen.

3. Es wird eine physikalische Deutung für die Erscheinungen der Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in Magnetfeldern vorgeschlagen, welche die Beobachtungen in longitudinalen wie in transversalen Feldern wiedergibt, insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Effekte und die damit aufs engste verknüpfte Vorzeichenfrage.

Herrn Prof. Dr. M. Reich bin ich für die Durchsicht dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität der Universität, 18. Januar 1931.

Zur Hyperfeinstruktur von Li^+.

Teil II.

Von **P. Güttinger** und **W. Pauli** in Zürich.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1930.)

Die in der früheren Arbeit* gefundenen Werte für die Aufspaltungen und Intensitäten im ${}^3P_{0,2,1}-{}^3S_1$-Triplett am Li^+ 7 werden genauer berechnet. Da gerade beim Li^+ 7 die Hyperfeinstruktur von derselben Größenordnung wie die Feinstruktur ist, dürfen die in bezug auf j nicht diagonalen Elemente der Matrix der vom Kernmoment herrührenden Energie nicht vernachlässigt werden. Das zeigt sich sehr deutlich an den Intensitäten von P_1 und P_2 nach S, die bis 40% von den früher gefundenen abweichen, während die Intensitäten des Übergangs P_0-S ungeändert bleiben. — Im Anhang wird eine elementare matrizentheoretische Ableitung für die bekannten Formeln der Multiplettintensitäten gegeben.

§ 1. *Einleitung.* In der ersten Arbeit* wurde gezeigt, daß das von Schüler** gemessene Aufspaltungsbild der Linie $2s-2p$ von Ortho-Lithium$^+$ 7 theoretisch sowohl in Bezug auf die Größe der Aufspaltungen wie auch der Intensitäten hinreichend erklärt werden kann. Wie aus neuen Messungen von Herrn Schüler*** hervorgeht, tritt die Komponente (1) auch in schwachen elektrischen Feldern auf. Damit ist wohl der Wert $i = {}^3/_2$ für Li^+ 7 sichergestellt.

Immerhin bestehen noch einige kleinere Abweichungen der Theorie vom Experiment, besonders was die Intensitäten betrifft. Es wird nun in der vorliegenden Arbeit versucht, die Rechnung dadurch genauer zu gestalten, daß man auch die in Bezug auf j nicht diagonalen Glieder von $(\mathfrak{i}\,\mathfrak{s})$ mit berücksichtigt (wobei i das Kern-, s das Spinmoment und j das gesamte Impulsmoment der Elektronenhülle bedeutet). Ihre Vernachlässigung wäre nur dann gestattet, wenn die Hyperfeinstruktur klein gegen die Triplettaufspaltung wäre, was jedoch bei Li^+ 7 gerade nicht zutrifft.

---

* P. Güttinger, ZS. f. Phys. **64**, 749, 1930 (im folgenden als A bezeichnet).

** H. Schüler, ZS. f. Phys. **42**, 487, 1927.

*** Vgl. H. Schüler, ebenda **66**, 431, 1930. Für die Möglichkeit, schon vorher in diese Arbeit Einsicht nehmen zu können, sind wir Herrn Schüler zu großem Dank verpflichtet. Siehe auch L. P. Granath, Phys. Rev. **36**, 1018, 1930.

Die Gesamtenergie, welche sowohl für die Triplettaufspaltung wie auch für die Hyperfeinstruktur verantwortlich ist, hat die Form:

$$\Delta H = A(\mathfrak{i}\mathfrak{s}) + F(j), \qquad \mathfrak{s} = \mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_{11}. \tag{1}$$

Der Wert von A läßt sich aus der Aufspaltung des $^3S_1$-Termes berechnen, da dabei $F(j) = 0$ ist. Man erhält für A den Wert $0{,}262\,\mathrm{cm}^{-1}$. Als Matrixelemente von $F(j)$ wurden die Abstände benutzt, wie sie im Li^+ 6-Triplett auftreten. Die Rechnung zeigt, daß dadurch die einzelnen Triplettschwerpunkte von Li^+ 7 genauer in ihre experimentell bestimmte Lage kommen. Im folgenden werden nun die Aufspaltungen des P-Termes berechnet.

§ 2. *Berechnung der Energieniveaus.* Der Nullpunkt der Energie wurde in das unverschobene P_0 gelegt. (Höchstes Niveau.) $\Delta H = A(\mathfrak{i}\mathfrak{s}) + F(j)$ ist dabei in Bezug auf j eine 3reihige Matrix, die noch nicht diagonal ist. Um die Eigenwerte von ΔH zu bestimmen, löst man folgende Säkulargleichung:

$$f(E) = \begin{vmatrix} A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^0_0 - E, & A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^0_1, & 0, \\ A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^1_0, & A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^1_1 - 5{,}15 - E, & A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^1_2, \\ 0, & A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^2_1, & A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^2_2 - 3{,}05 - E \end{vmatrix} = 0 \tag{2}$$

oder ausgeschrieben:

$$\begin{aligned} f(E) = {} & [A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^0_0 - E][\langle A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^1_1 - 5{,}15 - E\rangle \langle A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^2_2 - 3{,}05 - E\rangle \\ & - \langle A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^1_2\rangle^2] - [A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^0_1]^2 [A(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^2_2 - 3{,}05 - E] = 0. \end{aligned}$$

Die Zahlen 5,15 und 3,05 sind dabei die Abstände im Li^+ 6-Triplett (nach den Schülerschen Messungen).

Für die $(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{j,\,f}_{j',\,f'}$ findet man:

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{0,\,f}_{0,\,f} &= 0, \\ (\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{0,\,f}_{1,\,f} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{(f - {}^1/_2)(f + {}^3/_2)(f + {}^7/_2)({}^5/_2 - f)} = (\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{1,\,f}_{0,\,f}, \\ (\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{1,\,f}_{1,\,f} &= \frac{1}{4}[f(f+1) - {}^{23}/_4], \\ (\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{1,\,f}_{2,\,f} &= \frac{1}{\sqrt{48}}(f + {}^1/_2) \sqrt{(f + {}^9/_2)({}^7/_2 - f)} = (\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{2,\,f}_{1,\,f}, \\ (\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{2,\,f}_{2,\,f} &= \frac{1}{4}[f(f+1) - {}^{39}/_4]. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dabei ist $(\mathfrak{i}\mathfrak{s})^{j,\,f}_{j',\,f'} = 0$, wenn $f' \neq f$, d. h. $(\mathfrak{i}\mathfrak{s})$ ist diagonal in Bezug auf f.

Zur Berechnung der Eigenwerte von ΔH setze man nun ein bestimmtes f ein und suche die reellen Lösungen von $f(E) = 0$. Durch numerische Approximation erhält man folgende Energiewerte (in cm^{-1}):

		Frühere Werte
$f = 1/2$		
	P_1: $E_1 = -5{,}491$	$-5{,}48$
	P_2: $E_2 = -3{,}627$	$-3{,}65$
$f = 3/2$		
	P_0: $E_0 = 0{,}030$	$0{,}00$
	P_1: $E_1 = -5{,}380$	$-5{,}28$
	P_2: $E_2 = -3{,}412$	$-3{,}45$
$f = 5/2$		Frühere Werte
	P_1: $E_1 = -5{,}008$	$-4{,}95$
	P_2: $E_2 = -3{,}063$	$-3{,}12$
$f = 7/2$		
	P_2: $E_2 = -2{,}657$	$-2{,}65$

Daraus ergeben sich folgende Linien:

$^3P_0 \rightarrow {}^3S_1$	Nach der ersten Arbeit A	Experiment
c) 18 231,31	18 231,31	18 231,31
b) 30,90	30,91	30,91
a) 30,26	30,25	30,26
$^3P_2 \rightarrow {}^3S_1$		
i) 18 227,86	18 227,82	
f) 27,80	27,74	18 227,74
l) 27,68	27,62	
d) 27,54	27,56	
h) 27,45	27,42	18 227,52
k) 27,27	27,22	
e) 27,16	27,10	18 227,17
g) 18 226,81	18 226,76	—
$^3P_1 \rightarrow {}^3S_1$		
q) 18 225,90	18 225,96	
n) 25,85	25,89	18 225,91
s) 25,78	25,76	—
p) 25,50	25,56	
r) 25,37	25,36	18 225,46
m) 25,21	25,23	18 225,25
o) 18 224,90	24,90	18 224,93

Man sieht hieraus, daß die Aufspaltungen nicht wesentlich verändert sind; am stärksten ist die Abweichung im Gebiete der $^3P_2 \rightarrow {}^3S_1$-Linien.

§ 3. *Berechnung der Intensitäten.* Wie schon gesagt, ist die Zusatzenergie:

$$\Delta H = A(\mathfrak{i}\mathfrak{s}) + F(j) \tag{1}$$

noch nicht diagonal in j. Um dies zu erreichen, führe man eine unitäre Transformation S aus, so daß:

$$S \Delta H S^{-1} = \Delta W \tag{4}$$

eine Diagonalmatrix werde (Fall entarteter Systeme!). Dabei muß S noch die Bedingung erfüllen:

$$S\tilde{S}^* = I \text{ (Unitaritätsbedingung).} \tag{5}$$

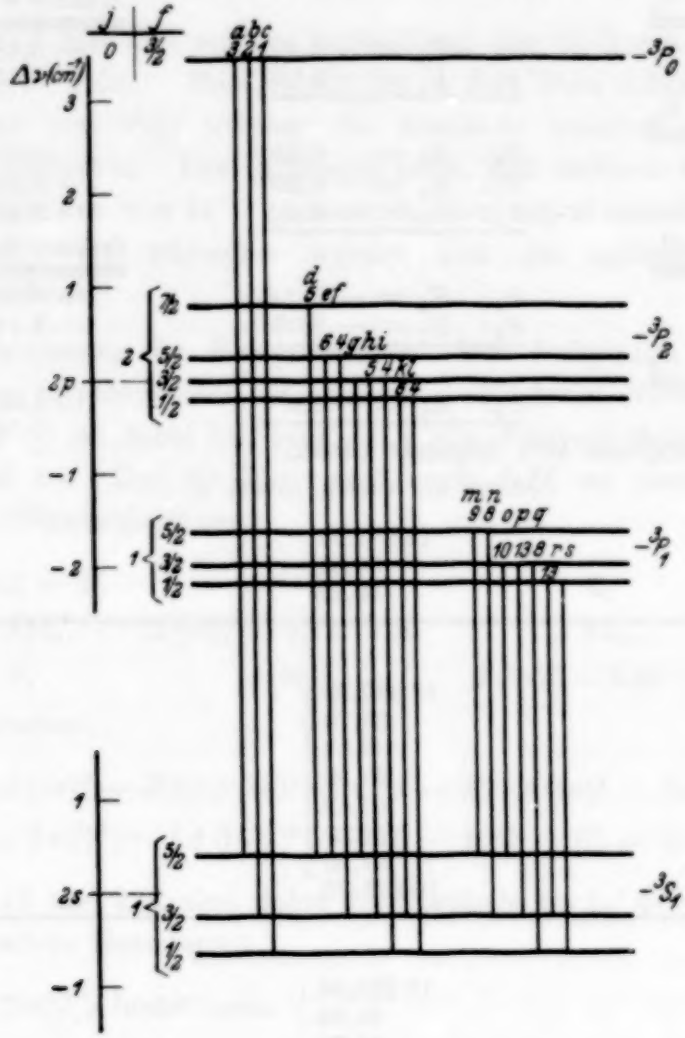


Fig. 1.
Übergänge zwischen $^3P_{1,\,2,\,0}$ und $^3S_1$ von Li^+ 7 $g\,(^3/_2) = 2{,}30$, $i = {}^3/_2$.

Setzt man $S = ((S_j^\lambda))$ an, wobei λ sich auf die Zeile bezieht und die neuen Energiewerte numeriert, so erhält man aus der Gleichung:

$$S\,\Delta H = \Delta W S \tag{6}$$

folgende Beziehungen:

$$(\Delta W^{\lambda,\,f}_{\lambda,\,f} = W_\lambda)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha) \quad -S_0^\lambda W_\lambda \quad + S_1^\lambda A\,(is)_1^0 && = 0,\\
&\beta) \; S_0^\lambda \cdot A\,(is)_1^0 + S_1^\lambda \{A\,(is)_1^1 - 5{,}15 - W_\lambda\} + S_2^\lambda \cdot A\,(is)_1^2 && = 0,\\
&\gamma) \qquad\quad S_1^\lambda \cdot A\,(is)_2^1 \qquad\qquad + S_2^\lambda \{A\,(is)_2^2 - 3{,}05 - W_\lambda\} && = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{6'}$$

(Lösbar, wenn $W_\lambda = E_\lambda$.)

Aus diesen Gleichungen erhält man für S folgende noch nicht normierte Matrix:

$$S=\begin{Vmatrix} S_0^0, & -S_0^0\frac{A\,(is)_1^0}{\langle A\,(is_1^1)-5{,}15-W_0\rangle}, & S_0^0\frac{A\,(is)_1^0}{\langle A\,(is)_1^1-5{,}15-W_0\rangle}\cdot\frac{A\,(is)_2^1}{\langle A\,(is)_2^2-3{,}05-W_0\rangle}, \\ S_1^1\cdot\frac{A\,(is)_1^0)}{W_1}, & S_1^1, & -S_1^1\cdot\frac{A\,(is)_2^1}{\langle A\,(is)_2^2-3{,}05-W_1\rangle}, \\ -S_2^2\cdot\frac{A\,(is)_1^0}{W_2}\cdot\frac{A\,(is)_2^1}{\langle A\,(is)_1^1-5{,}15-W_2\rangle}, & -S_2^2\frac{A\,(is)_2^1}{\langle A\,(is)_1^1-5{,}15-W_2\rangle}, & S_2^2. \end{Vmatrix} \tag{7}$$

Wir ersetzen zur Vereinfachung die geschweifte Klammer unter β):

$$\{A\,(is)_{1,f}^{1,f}-5{,}15-W_{\lambda,f}^f\}\ \text{durch}\ -5{,}15-F(\lambda)$$

und diejenige unter γ): $\{A\,(is)_2^{2,f}{}_{,f}-3{,}05-W_{\lambda,f}^f\}$ durch $-3{,}05-F(\lambda)$,

was wegen des relativ großen Abstandes des P_0-Termes eine sehr gute Näherung ist, wie man leicht nachrechnet. (Siehe auch Fig. 1.) Ebenso ergeben S_0^2 und S_2^0 Werte kleinerer Größenordnung als S_0^1 und S_1^2. Schließlich ergibt sich als normiertes S:

$$S=\begin{Vmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+\left|\frac{0{,}262}{5{,}15}\cdot(is)_1^0\right|^2}}, & \frac{1}{\sqrt{1+\left|\frac{5{,}15}{0{,}262\,(is)_1^0}\right|^2}}, & 0, \\ \frac{-\frac{0{,}262}{5{,}15}\cdot(is)_1^0}{\sqrt{1+\left|\frac{0{,}262}{5{,}15}(is)_1^0\right|^2+\left|\frac{0{,}262}{2{,}10}(is)_2^1\right|^2}}, & \frac{1}{\sqrt{1+\left|\frac{0{,}262}{5{,}15}(is)_1^0\right|^2+\left|\frac{0{,}262}{2{,}10}(is)_2^1\right|^2}}, & \frac{-\frac{0{,}262}{2{,}10}\cdot(is)_2^1}{\sqrt{1+\left|\frac{0{,}262}{5{,}15}(is)_1^0\right|^2+\left|\frac{0{,}262}{2{,}10}(is)_2^1\right|^2}}, \\ 0, & \frac{1}{\sqrt{1+\left|\frac{2{,}10}{0{,}262\,(is)_2^1}\right|^2}}, & \frac{1}{\sqrt{1+\left|\frac{0{,}262}{2{,}10}(is)_2^1\right|^2}}. \end{Vmatrix} \tag{8}$$

Damit wäre durch diese Transformation $\mathcal{A}\,\boldsymbol{H}$ auf Diagonalform gebracht. Um nun die Intensitäten der Übergänge $2s-2p$ zu bestimmen, üben wir auf die $\boldsymbol{x}$ linkerseits die Operation $\boldsymbol{S}$ aus, von rechts multiplizieren wir mit der Einheitsmatrix, da der s-Zustand untransformiert bleiben soll. So bekommt man:

$$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{S}\,\boldsymbol{x}\,\boldsymbol{I}\cdot j\ldots \tag{9}$$

Geht man dann zu den einzelnen Elementen über, so wird, da S diagonal in f ist:

$$X^{\lambda,\,f}_{j,\,f'} = S^{\lambda,\,f}_{0,\,f}\,x^{0,\,f}_{j,\,f'} + S^{\lambda,\,f}_{1,\,f}\,x^{1,\,f}_{j,\,f'} + S^{\lambda,\,f}_{2,\,f}\cdot x^{2,\,f}_{j,\,f'}. \tag{10}$$

Man sieht hieraus, daß sich nur Terme mit *gleichem* f stören ($x^{2\;7/2}_{1\;5/2}$ ungestört!)

Die gesuchte Intensität eines Übergangs $j,\ f,\ m \longrightarrow j',\ f',\ m'$ ist bekanntlich:

$$\left.\begin{aligned} J^{j,\,f,\,m}_{j',\,f',\,m'} &= \text{const}\sum \left| X^{j,\,f,\,m}_{i\;\;j',\,f',\,m'}\right|^2 \\ &(m = m_f,\quad m' = m'_{f'}). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Summiert man noch über alle Zeemankomponenten, so ergibt sich für einen Übergang $j,\ f \longrightarrow j',\ f'$:

$$J^{j,\,f}_{j',\,f'} = \left| A^{j,\,f}_{j',\,f'}\right|^2 \cdot z\,(f,\,f')\cdot g\,(f), \tag{12}$$

wobei:

$$\left.\begin{aligned} z\,(f,\,f) &= f\,(f+1), \\ z\,(f,\,f-1) &= f\,(2f-1), \\ z\,(f,\,f+1) &= (f+1)\;(2f+3) \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und $g\,(f) = 2f+1$ ist.

Die Indizes der Azimutalquantenzahl $l,\ l'$ sind absichtlich weggelassen, da für alle in Betracht kommenden Linien $l = 1$ und $l' = 0$ ist.

Unter $\boldsymbol{A}$ ist der transformierte Ausdruck $\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{a}$ zu verstehen*. Für die einzelnen Matrixelemente von $\boldsymbol{a}$ erhält man folgende Ausdrücke:

---

* Wegen der Bedeutung siehe Math. Anhang § 1.

$$
\begin{aligned}
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j,\,f} &= a^{l,\,j}_{i',\,j} \cdot \frac{j(j+1) - i(i+1) + f(f+1)}{2f(f+1)}, \\
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j,\,f+1} &= a^{l,\,j}_{i',\,j} \cdot \frac{-\sqrt{(f+j-i+1)(f-j+i+1)(f+2+i+j)(j+i-f)}}{2(f+1)\sqrt{(2f+1)(2f+3)}}, \\
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j,\,f-1} &= a^{l,\,j}_{i',\,j} \cdot \frac{-\sqrt{(f+j-i)(f-j+i)(j+i+1+f)(j+i+1-f)}}{2f\sqrt{(2f-1)(2f+1)}},
\end{aligned}
$$

$$
a^{l,\,j}_{l-1,\,j} = a^{l}_{l-1} \cdot \frac{\sqrt{(j+l-s)(j-l+s+1)(l+s+1+j)(l+s-j)}}{2j(j+1)}.
$$

$$
\begin{aligned}
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j-1,\,f} &= a^{l,\,j}_{i',\,j-1} \cdot \frac{\sqrt{(f+j+i+1)(f-j+i+1)(f+j-i)(j+i-f)}}{2f(f+1)}, \\
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j-1,\,f+1} &= a^{l,\,j}_{i',\,j+1} \cdot \frac{-\sqrt{(f-j+i+2)(f-j+i+1)(j+i-f)(j+i-1-f)}}{2(f+1)\sqrt{(2f+1)(2f+3)}}, \\
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j-1,\,f-1} &= a^{l,\,j}_{i',\,j-1} \cdot \frac{\sqrt{(f+j-i-1)(f+j-i)(j+i+1+f)(j+i+f)}}{2f\sqrt{(2f-1)(2f+1)}},
\end{aligned}
\qquad (14)
$$

$$
a^{l,\,j}_{l-1,\,j-1} = a^{l}_{l-1} \cdot \frac{\sqrt{(j+l-s-1)(j+l-s)(l+s+j+1)(l+s+j)}}{2j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}}.
$$

$$
\begin{aligned}
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j+1,\,f} &= a^{l,\,j}_{i',\,j+1} \cdot \frac{\sqrt{(f+j-i+1)(f-j+i)(j+i+2+f)(j+i+1-f)}}{2f(f+1)}, \\
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j+1,\,f+1} &= a^{l,\,j}_{i',\,j+1} \cdot \frac{\sqrt{(f+j-i+1)(f+j-i+2)(j+i+3+f)(j+i+2+j)}}{2(f+1)\sqrt{(2f+1)(2f+3)}}, \\
a^{l,\,j,\,f}_{i',\,j+1,\,f-1} &= a^{l,\,j}_{i',\,j+1} \cdot \frac{-\sqrt{(f-j+i)(f-j+i-1)(j+i+2-f)(j+i+1-f)}}{2f\sqrt{(2f+1)(2f-1)}},
\end{aligned}
$$

$$
a^{l,\,j}_{l-1,\,j+1} = a^{l}_{l-1} \cdot \frac{-\sqrt{(j-l+s+2)(j-l+s+1)(l+s-j)(l+s-1-j)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}.
$$

Es sei nun im folgenden ein System von Matrixelementen in ihrem numerischen Wert angeführt, was später zur Berechnung der Intensitäten von Nutzen sein wird. Setzt man zur Abkürzung:

$$
a^{l,\,j,\,f}_{l-1,\,j',\,f'} = a^{j,\,f}_{j',\,f'}, \qquad (15)
$$

so ergeben sich für gewisse j, j' und f, f' folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned}
a^{0,\,3/2}_{1,\,5/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{1}{\sqrt{30}}, & a^{2,\,7/2}_{1,\,5/2} &= a^l_{l-1}\cdot \frac{1}{\sqrt{21}},\\
a^{0,\,3/2}_{1,\,3/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{2\sqrt{5}}{15}, & a^{2,\,5/2}_{1,\,5/2} &= a^l_{l-1}\cdot \frac{\sqrt{42}}{35},\\
a^{0,\,3/2}_{1,\,1/2} &= a^l_{l-1}\cdot +\frac{\sqrt{2}}{6}. & a^{2,\,5/2}_{1,\,3/2} &= a^l_{l-1}\cdot \frac{\sqrt{7}}{10},\\
a^{1,\,5/2}_{1,\,5/2} &= a^l_{l-1}\cdot +\frac{\sqrt{2}}{5}, & a^{2,\,3/2}_{1,\,5/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{\sqrt{3}}{30},\\
a^{1,\,5/2}_{1,\,3/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{\sqrt{3}}{10}, & a^{2,\,3/2}_{1,\,3/2} &= a^l_{l-1}\cdot \frac{\sqrt{32}}{15},\\
a^{1,\,3/2}_{1,\,5/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{\sqrt{3}}{10}, & a^{2,\,3/2}_{1,\,1/2} &= a_{l-1}\cdot \frac{\sqrt{5}}{6},\\
a^{1,\,3/2}_{1,\,3/2} &= a^l_{l-1}\cdot \frac{2\sqrt{2}}{15}, & a^{2,\,1/2}_{1,\,3/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{1}{6},\\
a^{1,\,3/2}_{1,\,1/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{\sqrt{5}}{6}, & a^{2,\,1/2}_{1,\,1/2} &= a^l_{l-1}\cdot +\frac{\sqrt{10}}{3}.\\
a^{1,\,1/2}_{1,\,3/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{\sqrt{5}}{6}, & &\\
a^{1,\,1/2}_{1,\,1/2} &= a^l_{l-1}\cdot -\frac{\sqrt{2}}{3}. & &
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Nun sind wir imstande, die transformierten a hinzuschreiben. Bei Berücksichtigung von Formel (10) findet man:

Übergang $^3P_0 - {}^3S_1$

$$A^{0,\,3/2}_{1,\,f'} = S^{0,\,3/2}_{0,\,3/2}\, a^{0,\,3/2}_{1,\,f'} + S^{0,\,3/2}_{1,\,3/2}\cdot a^{1,\,3/2}_{1,\,f'}$$

$$A^{0,\,3/2}_{1,\,5/2} = 0{,}997\cdot -\frac{1}{\sqrt{30}} + 0{,}0065\cdot -\frac{\sqrt{3}}{10} = -\mathbf{0{,}183}$$

$$A^{0,\,3/2}_{1,\,3/2} = 0{,}997\cdot -\frac{\sqrt{20}}{15} + 0{,}0065\cdot \frac{2\sqrt{2}}{15} = -\mathbf{0{,}296}$$

$$A^{0,\,3/2}_{1,\,1/2} = 0{,}997\cdot -\frac{\sqrt{2}}{6} + 0{,}0065\cdot -\frac{\sqrt{5}}{6} = -\mathbf{0{,}237}$$

Übergang $^3P_1 - {}^3S_1$

$$A^{1,f}_{1,f'} = S^{1,f}_{0,f} \cdot a^{0,f}_{1,f'} + S^{1,f}_{1,f} \cdot a^{1,f}_{1,f'} + S^{1,f}_{2,f} \cdot a^{2,f}_{1,f'}$$

$$A^{1,5/2}_{1,5/2} = 0{,}990 \cdot \frac{\sqrt{2}}{5} - 0{,}124 \cdot \frac{\sqrt{42}}{35} = +\mathbf{0{,}256}$$

$$A^{1,5/2}_{1,3/2} = 0{,}990 \cdot -\frac{\sqrt{3}}{10} - 0{,}124 \cdot \frac{\sqrt{7}}{10} = -\mathbf{0{,}210}$$

$$A^{1,3/2}_{1,5/2} = -0{,}081 \cdot -\frac{\sqrt{30}}{30} + 0{,}989 \cdot -\frac{\sqrt{3}}{10} - 0{,}124 \cdot -\frac{\sqrt{3}}{30} = -\mathbf{0{,}1484}$$

$$A^{1,3/2}_{1,3/2} = -0{,}081 \cdot -\frac{2\sqrt{5}}{15} + 0{,}989 \cdot \frac{2\sqrt{2}}{15} - 0{,}124 \cdot \frac{\sqrt{32}}{15} = +\mathbf{0{,}1644}$$

$$A^{1,3/2}_{1,1/2} = -0{,}081 \cdot \frac{\sqrt{2}}{6} + 0{,}989 \cdot -\frac{\sqrt{5}}{6} - 0{,}124 \cdot \frac{\sqrt{5}}{6} = -\mathbf{0{,}434}$$

$$A^{1,1/2}_{1,3/2} = 0{,}9976 \cdot -\frac{\sqrt{5}}{6} - 0{,}069 \cdot -\frac{1}{6} = -\mathbf{0{,}361}$$

$$A^{1,1/2}_{1,1/2} = 0{,}9976 \cdot -\frac{\sqrt{2}}{3} - 0{,}069 \cdot \frac{\sqrt{10}}{3} = -\mathbf{0{,}543}$$

Übergang $^3P_2 - {}^3S_1$

$$A^{2,f}_{1,f'} = S^{2,f}_{1,f}\, a^{1,f}_{1,f'} + S^{2,f}_{2,f}\, a^{2,f}_{1,f'}$$

$$A^{2,7/2}_{1,5/2} = \frac{1}{\sqrt{21}} = \frac{1}{\sqrt{21}}$$

$$A^{2,5/2}_{1,5/2} = 0{,}141 \cdot \frac{\sqrt{2}}{5} + 0{,}990 \cdot \frac{\sqrt{42}}{35} = \mathbf{0{,}2233}$$

$$A^{2,5/2}_{1,3/2} = 0{,}141 \cdot -\frac{\sqrt{3}}{10} + 0{,}990 \cdot \frac{\sqrt{7}}{10} = \mathbf{0{,}2364}$$

$$A^{2,3/2}_{1,5/2} = 0{,}124 \cdot -\frac{\sqrt{3}}{10} + 0{,}993 \cdot -\frac{\sqrt{3}}{30} = -\mathbf{0{,}0788}$$

$$A^{2,3/2}_{1,3/2} = 0{,}124 \cdot \frac{2\sqrt{2}}{15} + 0{,}993 \cdot \frac{\sqrt{32}}{15} = \mathbf{0{,}398}$$

$$A^{2,3/2}_{1,1/2} = 0{,}124 \cdot -\frac{\sqrt{5}}{6} + 0{,}993 \cdot \frac{\sqrt{5}}{6} = \mathbf{0{,}325}$$

$$A^{2,1/2}_{1,3/2} = 0{,}07 \cdot -\frac{\sqrt{5}}{6} + 0{,}997 \cdot -\frac{1}{6} = -\mathbf{0{,}192}$$

$$A^{2,1/2}_{1,1/2} = 0{,}07 \cdot -\frac{\sqrt{2}}{3} + 0{,}997 \cdot \frac{\sqrt{10}}{3} = \mathbf{1{,}018}$$

Intensitäten.

$^3P_0 - {}^3S_1$

				Reduz. Int.	Nach A
a)	$(0{,}183)^2 \cdot {}^5/_2 \cdot 6 \cdot 4$	$= 0{,}033\,49 \cdot 60$	$= 2{,}0094$ . . .	*2,556*	2
b)	$(0{,}296)^2 \cdot {}^3/_2 \cdot {}^5/_2 \cdot 4$	$= 0{,}087\,62 \cdot 15$	$= 1{,}3144$ . . .	*1,696*	1,332
c)	$(0{,}237)^2 \cdot {}^3/_2 \cdot 2 \cdot 4$	$= 0{,}056\,17 \cdot 12$	$= 0{,}6740$ . . .	*0,857*	0,667

$^3P_1 - {}^3S_1$

m)	$(0{,}256)^2 \cdot {}^5/_2 \cdot {}^7/_2 \cdot 6$	$= 0{,}065\,54 \cdot {}^{105}/_2$	$= 3{,}408$ . . .	*4,335*	4,2
n)	$(0{,}210)^2 \cdot {}^5/_2 \cdot 4 \cdot 6$	$= 0{,}044\,1 \cdot 60$	$= 2{,}646$ . . .	*3,376*	1,8
o)	$(0{,}1484)^2 \cdot {}^5/_2 \cdot 6 \cdot 4$	$= 0{,}022\,0 \cdot 60$	$= 1{,}320$ . . .	*1,678*	1,8
p)	$(0{,}1644)^2 \cdot {}^3/_2 \cdot {}^5/_2 \cdot 4$	$= 0{,}027\,3 \cdot 15$	$= 0{,}409$ . . .	*0,520*	0,53
q)	$(0{,}434)^2 \cdot {}^3/_2 \cdot 2 \cdot 4$	$= 0{,}188\,4 \cdot 12$	$= 2{,}260$ . . .	*2,875*	1,667
r)	$(0{,}361)^2 \cdot {}^3/_2 \cdot 4 \cdot 2$	$= 0{,}130\,3 \cdot 15$	$= 1{,}564$ . . .	*1,989*	1,667
s)	$(0{,}543)^2 \cdot {}^1/_2 \cdot {}^3/_4 \cdot 2$	$= 0{,}294\,8 \cdot 15$	$= 0{,}442$ . . .	*0,562*	0,333

$^3P_2 \rightarrow {}^3S_1$

d)	$({}^1/_{21}) \cdot {}^7/_2 \cdot 6 \cdot 8$	$= {}^1/_{21} \cdot 168$	$= 8{,}000$ . . .	*10,476*	8
e)	$(0{,}2233)^2 \cdot {}^5/_2 \cdot {}^7/_2 \cdot 6$	$= 0{,}049\,86 \cdot {}^{105}/_2$	$= 2{,}593$ . . .	*3,298*	1,8
f)	$(0{,}2364)^2 \cdot {}^5/_2 \cdot 4 \cdot 6$	$= 0\,055\,88 \cdot 60$	$= 3{,}353$ . . .	*4,265*	4,2
g)	$(0{,}0788)^2 \cdot {}^5/_2 \cdot 6 \cdot 4$	$= 0{,}006\,21 \cdot 60$	$= 0{,}373$ . . .	*0,475*	0,2
h)	$(0{,}398)^2 \cdot {}^3/_2 \cdot {}^5/_2 \cdot 4$	$= 0{,}158\,4 \cdot 15$	$= 2{,}376$ . . .	*3,022*	2,133
i)	$(0{,}325)^2 \cdot {}^3/_2 \cdot 2 \cdot 4$	$= 0{,}105\,6 \cdot 12$	$= 1{,}268$ . . .	*1,613*	1,667
k)	$(0{,}192)^2 \cdot {}^3/_2 \cdot 4 \cdot 2$	$= 0{,}036\,9 \cdot 12$	$= 0{,}442$ . . .	*0,562*	0,33
l)	$(1{,}018)^2 \cdot {}^1/_2 \cdot {}^3/_2 \cdot 2$	$= 1{,}036\,3 \cdot 1{,}5$	$= 1{,}556$ . . .	*1,979*	1,667

§ 4. Vergleich von Theorie und Experiment. In der Fig. 2 sind die neuen Messungen von Schüler (Intensitäten geschätzt) mit der neuen (B) und der alten (A) Berechnung verglichen*. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment eine sehr befriedigende. Insbesondere sei auf folgende Einzelheiten hingewiesen: Während nach A der theoretische Abstand von (5) bis (6) früher $0{,}43\,\mathrm{cm}^{-1}$ war, beträgt er jetzt $0{,}344\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Experiment $0{,}35\,\mathrm{cm}^{-1}$). Das Intensitätsverhältnis von (8):(9) wird nun 1,57 und sollte nach Schüler 1,3 betragen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment kann hier als ausreichend bezeichnet werden. Rechnet man ferner mit einem Mengenverhältnis $^1/_{15}$ zwischen Li 6 und Li 7, so ergibt das für (10) und (11) ein Intensitätsverhältnis von 1,63 (Experiment etwa 1,0). Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist auch hier wesentlich verbessert, doch bleibt immerhin noch eine Diskrepanz bestehen.

* Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, daß in der Arbeit A die beiden Teilfiguren a und b von Fig. 2 verwechselt wurden.

Leider ist die von Schüler gefundene Intensitätsanomalie der Gruppe (1), (2), (3) noch nicht geklärt. Trotzdem möchten wir wegen der weitgehenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment $i = {}^3/_2$ für Li 7 als gesichert halten.

Zum Schluß möge noch die Frage nach dem Wert des Impulsmoments i des Isotops Li 6 kurz diskutiert werden. Die Linien des

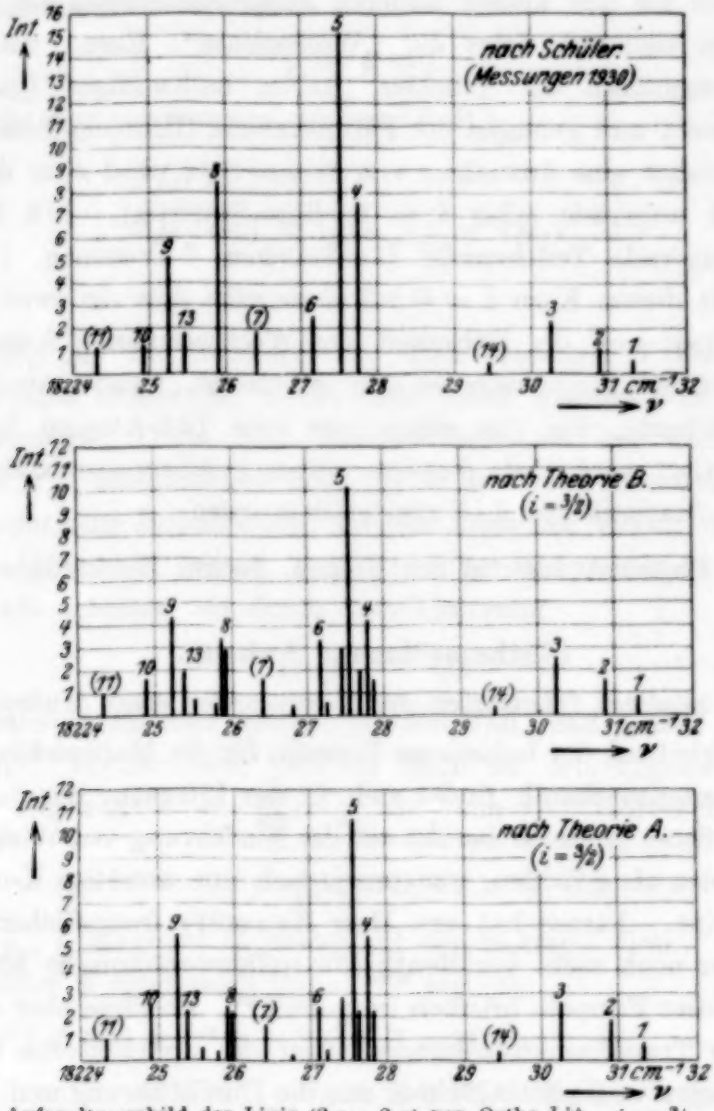


Fig. 2. Aufspaltungsbild der Linie ($2s - 2p$) von Ortho-Li^+. $i = {}^3/_2$. $\eta(i) = 2{,}30$.

Li^+ 6 sind einfach und Schüler* hat gefunden, daß, wenn überhaupt eine Aufspaltung dieser Linien existiert, sie kleiner sein müßte als $^1/_5$ der Aufspaltungen von Li 7. Obwohl dadurch die Möglichkeit eines von Null verschiedenen i für Li 6 nicht völlig ausgeschlossen wird, sobald die

* H. Schüler, ZS. f. Phys., l. c.

Zusatzannahme gemacht wird, das magnetische Moment von Li 6 sei kleiner als $^1/_5$ desjenigen von Li 7, scheint uns die wahrscheinlichere Annahme doch die zu sein, *daß Li 6 das Impulsmoment* $i = 0$ *besitzt*. Sollte sich diese Annahme bewahrheiten, so würde dies aus folgendem Grunde von großer Wichtigkeit sein. Aus der bloßen Annahme, daß die Zustände der Kerne überhaupt durch Eigenfunktionen beschreibbar sind und daß sie aus keinen anderen Elementarteilchen als Elektronen und Protonen bestehen, folgt der „Wechselsatz": Kerne mit ungerader (gerader) Gesamtzahl der Teilchen, haben halbzahliges (ganzzahliges) Impulsmoment i und genügen der Fermistatistik (Einstein-Bose-Statistik). Man kennt bisher eine Ausnahme von diesem Satz, und zwar den N-Kern (Teilchenzahl ungerade, aber $i = 1$, Bose-Statistik). Li 6 hat gleichfalls eine ungerade Teilchenzahl (1 α-Teilchen, 2 Protonen, 1 Elektron), wenn also für diesen Kern $i = 0$ wäre, so wäre dies ein zweites Beispiel einer Ausnahme von der Gültigkeit des Wechselsatzes. Angesichts der Wichtigkeit dieser Frage wäre es sehr erwünscht, wenn man die Banden beobachten könnte, die von einem aus zwei Li 6-Atomen bestehenden Molekül emittiert werden, da dies eine genaue Prüfung sowohl des i-Wertes als auch der Statistik von Li 6 ermöglichen würde.

Zürich, Physikal. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule.

Mathematischer Anhang.

1. Die relativen Intensitäten der Komponenten eines Multipletts.

Eine Herleitung der bekannten Formeln für die Multiplettintensitäten aus der Quantenmechanik findet sich in der Literatur nur bei Dirac* angegeben. Seine Methode beruht auf der Einführung von Wirkungs- und Winkelvariablen als q-Zahlen, was uns jedoch eine unnötige Komplikation zu sein scheint. Ferner hat uns Herr Kramers freundlicherweise eine andere, bisher noch nicht veröffentlichte wellenmechanische Methode zur Herleitung dieser Formeln brieflich mitgeteilt**. Da diese aber die genaue Kenntnis der Transformationseigenschaften der Spinvektoren bei räumlichen Drehungen voraussetzt, schien uns die Durchführung und Mitteilung einer elementaren, matrizenmethodischen Ableitung der in Rede stehenden Formeln nicht überflüssig zu sein, zumal für die Rechnungen des Textes die Kenntnis der absoluten Beträge der Matrixelemente nicht genügt, sondern auch die ihrer relativen Vorzeichen erforderlich ist.

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 281, 1926.

** Inzwischen erschienen, Proc. Amst. Akad. **23**. 953, 1930.

Für die Intensitäten der Zeemankomponenten (Abhängigkeit der Matrixelemente von der Quantenzahl m) liegt eine solche Herleitung bereits vor* und wir haben daher ihre Resultate verwendet.

§ 1. *Formulierung des Problems. Abspaltung der Quantenzahl m.* Wir haben zwei Drehimpulsvektoren, das Spinmoment $\mathfrak{s}$ und das Bahnmoment $\mathfrak{l}$, beide in der Einheit $h/2\pi$ gemessen, die sich zu einem Vektor $\mathfrak{j}$ zusammensetzen gemäß

$$\mathfrak{j} = \mathfrak{s} + \mathfrak{l}. \tag{1}$$

Es gelten die Vertauschungsrelationen (V.-R.)

$$\left.\begin{aligned} [j_x, A_x] &= 0, \\ [j_x, A_y] &= [A_x, j_y] = i A_z, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

und

$$[j_y, B] = 0, \tag{3}$$

wenn A_x, A_y, A_z die Komponenten eines *beliebigen Vektors* sind und B ein beliebiger Skalar ist, wobei diese sonst irgendwelche Funktionen der Spinmomente, Orts- und Impulskoordinaten der Elektronen des Atoms sind**. Insbesondere kann für $\mathfrak{A}$ der Koordinatenvektor $\mathfrak{r}$ eines Elektrons oder sein Impulsvektor $\mathfrak{p}$, oder auch der Vektor des gesamten elektrischen Moments oder $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{l}$ oder $\mathfrak{j}$ selbst genommen werden. Im letzteren Falle erhalten wir durch Spezialisierung

$$[j_x, j_y] = i j_z. \tag{1'}$$

Wir interessieren uns hier speziell für den Fall, daß j_z und j^2 Diagonalmatrizen sind. Bekanntlich gehören dann zu dem Eigenwert $j(j+1)$ von j^2 die Eigenwerte $-j \leqq m \leqq +j$ von j_z. Weiter folgt aus (3) für $B = j^3$

$$[j^2, j_x] = 0, \ldots, \tag{3'}$$

so daß j_x, j_y, j_z diagonal in bezug auf den Betrag j sind. Für den beliebigen Vektor $\mathfrak{A}$ folgt nach Dirac*** aus (1)

$$\begin{aligned} \left[j^2 [j^2, \mathfrak{A}]\right] &\equiv j^4 \mathfrak{A} - 2 j^2 \mathfrak{A} j^2 + \mathfrak{A} j^4 \\ &= 2 (j^2 \mathfrak{A} + \mathfrak{A} j^2) - 4 (\mathfrak{A}\,\mathfrak{j})\,\mathfrak{j}. \end{aligned} \tag{4}$$

---

* Vgl. M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, Berlin 1930, 4. Kap., § 25–29.

** Nur dürfen diese Funktionen keine c-Zahlvektoren wie äußere Feldstärken usw. explizit enthalten.

*** P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantentheorie, Leipzig 1930, insbesondere § 47. – Es ist zu beachten, daß wir hier mit $[a, b]$ den Ausdruck $ab - ba$ bezeichnet haben, während Dirac $[a, b] = i(ab - ba)$ definiert. Ferner setzt Dirac $k^2 = j^2 + {}^1/_4$.

Betrachtet man hierin zunächst die in bezug auf j diagonalen Matrixelemente, so gibt das Klammerprodukt auf der linken Seite hierzu keinen Beitrag und es folgt, da $j(j+1)$ der Eigenwert von $\mathbf{j}^2$ ist,

$$j(j+1)\,\mathfrak{A}^{j,\,m}_{j,\,m'} = (\mathfrak{A}\,\mathbf{j})^{j,\,m}_{j,\,m}\cdot \mathbf{1}^{j,\,m}_{j,\,m'}. \tag{5}$$

Das skalare Produkt $(\mathfrak{A}\,\mathbf{j})$ ist nämlich als Skalar gemäß (3) mit allen Komponenten von $\mathbf{j}$ vertauschbar, also diagonal in bezug auf j und m. Betrachten wir andererseits ein Nichtdiagonalelement ($j' \neq j''$) in bezug auf j, so gibt also der letzte Term der rechten Seite von (4) keinen Beitrag und man erhält

$$\begin{aligned}[j'^2(j'+1)^2 - 2j'(j'+1)j''(j''+1) + j''^2(j''+1)^2]\cdot \mathfrak{A}^{j',\,m'}_{j'',\,m''}\\ = 2[j'(j'+1) + j''(j''+1)]\cdot \mathfrak{A}^{j',\,m}_{j'',\,m''}.\end{aligned}$$

Die Klammer auf der linken Seite ist

$$[j'(j'+1) - j''(j''+1)]^2 = (j'-j'')^2(j'+j''+1)^2,$$

während

$$2[j'(j'+1) + j''(j''+1)] = (j'+j''+1)^2 + (j'-j'')^2 - 1,$$

also folgt

$$[(j'+j''+1)^2 - 1]\,[(j'-j'')^2 - 1]\,\mathfrak{A}^{j',\,m'}_{j'',\,m''} = 0.$$

Das Matrixelement verschwindet also für alle $\mathfrak{A}$, außer wenn einer der Faktoren verschwindet. Da die j', j'' beide positiv oder mindestens Null sind und da $j' \neq j''$, also nicht beide Null sind, kann der erste Faktor nicht verschwinden, also muß es die zweite Klammer, was für $j' - j'' = \pm 1$ der Fall ist. Wir haben also für jeden Vektor $\mathfrak{A}$ die Auswahlregel

$$j' - j'' = \pm 1 \text{ oder } 0, \tag{6}$$

wie es auf diesem Wege Dirac gezeigt hat. Insbesondere gilt dies für die Koordinatenmatrizen sowie für $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{l}$.

Die Auflösung der Gleichungen (2) hinsichtlich der Abhängigkeit der Matrizen von m hat ergeben:

$$\left.\begin{aligned}(\mathbf{A}_x \pm i\mathbf{A}_y)^{j,\,m}_{j,\,m\mp 1} &= A^j_j \cdot \sqrt{(j\pm m)(j\mp m+1)},\\ \mathbf{A}_z{}^{j,\,m}_{j,\,m} &= A^j_j \cdot m,\\ (\mathbf{A}_x \pm i\mathbf{A}_y)^{j,\,m}_{j+1,\,m\mp 1} &= A^j_{j+1}\cdot \pm\sqrt{(j\mp m+1)(j\mp m+2)},\\ \mathbf{A}_z{}^{j,\,m}_{j+1,\,m} &= A^j_{j+1}\cdot\sqrt{(j+1)^2 - m^2},\\ (\mathbf{A}_x \pm i\mathbf{A}_y)^{j,\,m}_{j-1,\,m\mp 1} &= A^j_{j-1}\cdot \mp\sqrt{(j\pm m)(j\pm m-1)},\\ \mathbf{A}_z{}^{j,\,m}_{j-1,\,m} &= A^j_{j-1}\cdot\sqrt{j^2 - m^2},\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

worin die $A^j_{j'}$ von m unabhängig sind. Speziell für $\mathbf{j}_x, \mathbf{j}_y, \mathbf{j}_z$ ist $A^j_j = 1$ und $A^j_{j\pm 1} = 0$ zu setzen.

Außer der Anwendung der V.-R. (2) auf $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{l}$ und die Koordinatenmatrix $\mathfrak{r}$ müssen wir hier noch andere V.-R. in Betracht ziehen, nämlich

$$[s_x, s_y] = i s_z, \ \ldots, \tag{8}$$

aus der mit Hilfe von (1) und (2) folgt

$$[s_x, \mathfrak{l}] = 0, \ \ldots, [l_x, l_y] = i l_z \ \ldots \tag{8'}$$

und

$$[s_x, \mathfrak{r}] = 0 \ \ldots, \tag{9}$$

aus der nach (1) und (2) folgt

$$[l_x, x] = 0, \ \ldots, [l_x, y] = [x, l_y] = i l_z \ldots \tag{9'}$$

Ferner haben wir zu benutzen, daß die Eigenwerte von $\mathfrak{s}^2$ und $\mathfrak{l}^2$ bzw. $s(s+1)$ und $l(l+1)$ betragen. Der erstere Betrag s kann in allen folgenden Betrachtungen als c-Zahl angesehen werden, da alle betrachteten Größen mit ihm vertauschbar sind. In bezug auf l ist zwar $\mathfrak{s}$ diagonal, nicht aber $\mathfrak{r}$. Wir nennen $s^{l,j}_{l,j'}$ bzw. $a^{l,j}_{l',j'}$ den aus den Matrixelementen von $\mathfrak{s}$ bzw. $\mathfrak{r}$ gemäß (7) abgespaltenen, von m unabhängigen Faktor. Wir haben bereits gesehen, daß $j' = j+1$, j oder $j-1$ sein muß. Ebenso folgt aus (9'), daß $l' = l+1$, l oder $l-1$ sein muß. Es wird nun unsere Aufgabe sein, die Größen $s^{l,j}_{l,j'}$ und $a^{l,j}_{l',j'}$ in ihrer Abhängigkeit von j, j' zu bestimmen. Wir beginnen mit der erstgenannten Größe.

§ 2. *Bestimmung der Impulsmomentmatrizen.* Der Fall $j' = j''$ erledigt sich sofort gemäß (5), angewandt auf $\mathfrak{A} = \mathfrak{s}$, was

$$j(j+1)\, s^j_j = (\mathfrak{s}\mathfrak{j})^j_j$$

ergibt. Es ist aber

$$\mathfrak{l}^2 = (\mathfrak{s} - \mathfrak{j})^2 = \mathfrak{s}^2 - 2(\mathfrak{s}\mathfrak{j}) + \mathfrak{j}^2,$$

also

$$(\mathfrak{s}\mathfrak{j}) = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{s}^2 - \mathfrak{l}^2 + \mathfrak{j}^2).$$

Die Eigenwerte der auf der rechten Seite stehenden Größen sind aber bekannt und man erhält

$$s^j_j = \frac{s(s+1) - l(l+1) + j(j+1)}{2j(j+1)}. \tag{10}$$

Um $s^j_{j+1} = s^{j+1}_j$ und $s^j_{j-1} = s^{j-1}_j$ zu bestimmen, benutzen wir zunächst die Gleichung *

$$[s_x - i s_y, s_z]^{j,m}_{j,m+1} = (s_x - i s_y)^{j,m}_{j,m+1}$$

* Welche Komponenten von $\mathfrak{s}$ und welche Matrixelemente in bezug auf m genommen werden, ist unwesentlich.

und erhalten schließlich mit Benutzung von (7) und Fortheben der m enthaltenden Faktoren

$$|s^j_{j-1}|^2 (2j-1) - |s^j_{j+1}|^2 (2j+3) + (s^j_j)^2 = s^j_j.$$

Es ist nach (10)

$$s^j_j - (s^j_j)^2 = s^j_j (1 - s^j_j)$$

$$= \frac{[s(s+1) - l(l+1) + j(j+1)]}{[2j(j+1)]^2} [-s(s+1) + l(l+1) + j(j+1)],$$

und mit der Abkürzung

$$A = s(s+1) - l(l+1) = (s-l)(s+l+1) \tag{a}$$

$$|s^j_{j-1}|^2 (2j-1) - |s^j_{j+1}|^2 (2j+3) = \frac{j^2 (j+1)^2 - A^2}{[2j(j+1)]^2}. \tag{11}$$

Als zweite Gleichung finden wir aus

$$(\mathbf{s}^2)^{j,\,m}_{j,\,m} = s(s+1)$$

$$s^j_{j-1}|^2 j(2j-1) + |s^j_{j+1}|^2 (j+1)(2j+3) + (s^j_j)^2 j(j+1) = s(s+1)$$

und mit Einsetzen von (10) und Einführung der Abkürzung

$$B = s(s+1) + l(l+1) \tag{b}$$

$$|s^j_{j-1}|^2 j(2j-1) + |s^j_{j+1}|^2 (j+1)(2j+3) = \frac{-A^2 + 2Bj(j+1) - j^2(j+1)^2}{4j(j+1)}. \tag{12}$$

Nun kann man (11) und (12) nach $|s^j_{j-1}|^2$ und $|s^j_{j+1}|^2$ auflösen. Man findet

$$|s^j_{j-1}|^2 (2j+1)(2j-1) = \frac{-j^2(j-1)(j+1)^2 - A^2(j+1) + 2Bj^2(j+1)}{4j^2(j+1)}$$

$$= \frac{-j^2(j^2-1) - A^2 + 2Bj^2}{4j^2} = \frac{-j^4 + (2B+1)j^2 - A^2}{4j^2}.$$

Da nach (b)

$$2B + 1 = 2(l^2 + s^2 + l + s) + 1 = (l-s)^2 + (l+s+1)^2,$$

wird nach (a)

$$|s^j_{j-1}|^2 = \frac{[j^2 - (l-s)^2][(l+s+1)^2 - j^2]}{4j^2(4j^2-1)}. \tag{13}$$

Löst man (11) und (12) andererseits nach $|s^j_{j+1}|^2$ auf, so erhält man einen Ausdruck, der aus (13) mittels Ersetzen von j durch $j+1$ hervorgeht, wie es sein muß, wenn die Gleichungen (11) und (12) verträglich sein sollen. Ferner verschwindet (13) „am Rand", d. h. für $j = j_{\max} + 1$ und $j = j_{\min}$, worin bekanntlich $j_{\max} = l + s$ und $j_{\min} = |l - s|$.

§ 3. *Bestimmung der Koordinatenmatrizen.* Zur Bestimmung der Koordinatenmatrizen, d. h. des Faktors $a^{l,j}_{l',j'}$, der aus dieser nach Abspaltung der in (7) angegebenen, die Quantenzahl m enthaltenden Wurzelfaktoren entsteht, verwenden wir die in (9) enthaltene Relation

$$[\mathfrak{s}_x - i\mathfrak{s}_y, \mathfrak{z}]^{l,j,j'',m}_{l',j',m+1} = 0,$$

und zwar zuerst an den Stellen $j' = j-1$, $j'' = j+1$, sodann an den Stellen $j' = j$, $j'' = j+1$ und $j' = j$, $j'' = j-1$. Wir erhalten unter Berücksichtigung, daß $\mathfrak{s}$ diagonal in Bezug auf l ist, und nach Fortheben gemeinsamer Faktoren die Gleichungen

$$s^{l,j-1}_{l,j}\, a^{l,j}_{l',j+1} = s^{l',j}_{l',j+1}\, a^{l,j-1}_{l',j} \tag{14}$$

Diese Formel ermöglicht eine rekursive Bestimmung von $a^{l,j}_{l',j+1}$, da sie bei bekannten s den Quotienten dieses Ausdrucks für aufeinanderfolgende Werte von j zu berechnen gestattet. Wir werden sehen, daß es leicht ist, diese Gleichung analytisch nach $a^{l,j}_{l',j+1}$ aufzulösen. Für die Stelle $j' = j$, $j'' = j+1$ erhält man zunächst

$$\begin{aligned} &+ s^{l,j}_{l,j}\, a^{l,j}_{l',j+1}(j-m) - s^{l,j}_{l,j+1}\, a^{l,j+1}_{l',j+1}(m+1) \\ &+ s^{l',j}_{l',j+1}\, a^{l,j}_{l',j}\cdot m - s^{l',j+1}_{l',j+1}\, a^{l,j}_{l',j+1}(j+1-m) = 0. \end{aligned}$$

Da diese Gleichung für alle m gelten muß, spaltet sie in zwei Gleichungen, die einzeln ausdrücken, daß die von m unabhängigen und die zu m proportionalen Terme für sich verschwinden.

$$\left.\begin{aligned} &\left[+ s^{l,j}_{l,j}\, j - s^{l',j+1}_{l',j+1}(j+1)\right] a^{l,j}_{l',j+1} - s^{l,j}_{l,j+1}\, a^{l,j+1}_{l',j+1} = 0, \\ &\left[- s^{l,j}_{l,j} + s^{l',j+1}_{l',j+1}\right] a^{l,j}_{l',j+1} - s^{l,j}_{l,j+1}\, a^{l,j+1}_{l',j+1} + s^{l',j}_{l',j+1}\, a^{l,j}_{l',j} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Subtraktion der zweiten von der ersten Gleichung gibt

$$\left[+ s^{l,j}_{l,j}(j+1) - s^{l',j+1}_{l',j+1}(j+2)\right] a^{l,j}_{l',j+1} - s^{l',j}_{l',j+1}\, a^{l,j}_{l',j} = 0. \tag{15'}$$

Analog ergibt die Betrachtung der Stelle $j' = j$, $j'' = j-1$ die beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} &\left[s^{l,j}_{l,j}(j+1) - s^{l',j-1}_{l',j-1}\, j\right] a^{l,j}_{l',j-1} + s^{l,j}_{l,j-1}\, a^{l,j-1}_{l',j-1} = 0, \\ &\left[s^{l,j}_{l,j} - s^{l',j-1}_{l',j-1}\right] a^{l,j}_{l',j-1} + s^{l,j}_{l,j-1}\, a^{l,j-1}_{l',j-1} - s^{l',j}_{l',j-1}\, a^{l,j}_{l',j} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Subtraktion der ersten Gleichung von der zweiten gibt

$$\left[- s^{l,j}_{l,j}\, j + s^{l',j-1}_{l',j-1}(j-1)\right] a^{l,j}_{l',j-1} - s^{l',j}_{l',j-1}\, a^{l,j}_{l',j} = 0. \tag{16'}$$

Hat man aus (14) die $a^{l,j}_{l',j+1}$ bestimmt, so folgen die $a^{l,j}_{l',j}$ und $a^{l,j}_{l',j-1}$ aus (15), (16), oder aus (15'), (16').

Für den Fall $l = l'$, folgt aus (14) zunächst

$$a^{l,j}_{l,j+1} = \text{const}\, s^{l,j}_{l,j+1},$$

und zwar wollen wir setzen

$$a^{l,j}_{l,j+1} = -a^{l}_{l} s^{l,j}_{l,j+1}, \tag{17}$$

wenn in letzterem Ausdruck die positive Wurzel aus (13) gezogen wird. Dann kommt

$$a^{l,j}_{l,j} = a^{l}_{l} \frac{l(l+1) - s(s+1) + j(j+1)}{2j(j+1)}, \tag{18}$$

$$a^{l,j}_{l,j-1} = -a^{l}_{l} s^{l,j}_{l,j-1}. \tag{19}$$

Für $l' = l-1$ dagegen erhält man aus (14) durch Einsetzen von (13) und Fortheben gemeinsamer Faktoren

$$a^{l,j}_{l-1,j+1} \frac{\sqrt{(j-l+s)(l+s+1-j)}}{2j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} = a^{l,j-1}_{l-1,j} \frac{\sqrt{(j-l+s+2)(l+s-1-j)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}.$$

Das Prinzip der Auflösung dieser Formel besteht darin, daß man sie durch Hinzufügen gleicher Faktoren auf beiden Seiten auf die Form bringt

$$a^{l,j}_{l-1,j+1} f(j-1) = a^{l,j-1}_{l-1,j} f(j),$$

woraus dann

$$a^{l,j}_{l-1,j+1} = \text{const}\, f(j)$$

folgt. Dieser Multiplikator ist nun in unserem Falle $\sqrt{(j-l+s+1)(l+s-j)}$. Man erhält so

$$a^{l,j}_{l-1,j+1} = -a^{l}_{l-1} \frac{\sqrt{(j-l+s+2)(j-l+s+1)(l+s-j)(l+s-1-j)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}. \tag{20}$$

Durch Einsetzen in (15′), (16′) ergibt dann weiter die Ausrechnung

$$a^{l,j}_{l-1,j-1} = a^{l}_{l-1} \frac{\sqrt{(j+l-s-1)(j+l-s)(l+s+1+j)(l+s+j)}}{2j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}}, \tag{21}$$

$$a^{l,j}_{l-1,j} = a^{l}_{l-1} \frac{\sqrt{(j+l-s)(j-l+s+1)(l+s+1+j)(l+s-j)}}{2j(j+1)}. \tag{22}$$

Der Fall $l' = l+1$ ergibt wegen der Symmetrie der Formeln [Vertauschbarkeit der oberen und unteren Indizes in den Gleichungen (20) bis (22)] nichts Neues. Die gewonnenen Ausdrücke (17) bis (22) stimmen mit den bekannten Formeln für die Intensitäten der Multiplettkomponenten überein.

§ 4. *Summenregeln. Normierung.* Es ist leicht, aus den gewonnenen Formeln die Summenregeln zu bestätigen. Zunächst erhält man aus (7) allgemein für die Summen der Quadrate der Matrixelemente eines

Vektors $\mathfrak{A}$ von einem bestimmten Teilniveau m, j nach einem anderen Teilniveau mit bestimmtem j', aber irgendeinem m', also für

$$\sum_{j'}^{j} = \sum_{m'} \left(\left| \boldsymbol{A}_x {}_{j',m'}^{j,m} \right|^2 + \left| \boldsymbol{A}_y {}_{j',m'}^{j,m} \right|^2 + \left| \boldsymbol{A}_z {}_{j',m'}^{j,m} \right|^2 \right)$$

in bekannter Weise die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \sum_j^j &= |A_j^j|^2 j(j+1), \quad & \sum_{j+1}^j &= |A_{j+1}^j|^2 (j+1)(2j+3), \\ & & \sum_{j-1}^j &= |A_{j-1}^j|^2 j(2j-1). \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

(Es ist zu beachten, daß die $\sum_{j'}^{j}$, im Gegensatz zu den $A_{j'}^{j}$, nicht im oberen und unteren Index symmetrisch sind.)

Die weitere Summation über die Werte j' des Endzustandes bei festem Teilniveau j, m des Anfangszustandes gibt (bei den Matrixelementen der Koordinaten)

$$\sum_{l'}^{l} = \sum_{l',j}^{l,j} + \sum_{l',j+1}^{l,j} + \sum_{l',j-1}^{l,j}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } l' = l \quad && \sum_l^l = |a_l^l|^2 \cdot l(l+1), \\ &\text{für } l' = l-1 \quad && \sum_{l-1}^l = |a_{l-1}^l|^2 l(2l-1), \\ &\text{für } l' = l+1 \quad && \sum_{l+1}^l = |a_{l+1}^l|^2 (l+1)(2l+3). \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Diese Summen sind also von den Quantenzahlen j, m des Anfangsniveaus unabhängig. Eine analoge Regel mit ähnlichen Formeln gilt bekanntlich auch, wenn man bei festem Endniveau über die Anfangsniveaus summiert.

Die Kenntnis der Werte der Summen $\sum_{l'}^{l}$, gestattet einen Vergleich der Matrixelemente der Koordinaten (und Impulsmomente) für den Fall eines diagonalen $\boldsymbol{j}^2$ (und $\boldsymbol{j}_z$) mit dem eines diagonalen $\boldsymbol{s}_z$ (und $\boldsymbol{j}_z$, also auch $\boldsymbol{l}_z$). Letzteres entspricht beim Zeemaneffekt dem Falle starker Felder. Sind m_s, m_l, $m = m_l + m_s$ [mit $-s \leqq |m_s| \leqq s$, $-l \leqq m_l \leqq l$] in bekannter Weise die Eigenwerte von $\boldsymbol{s}_z$, $\boldsymbol{l}_z$, $\boldsymbol{j}_z$, so sind in diesem Falle die (in Bezug auf m_s notwendig diagonalen) Matrixelemente der Koordinaten direkt durch Formeln vom Typus (7) gegeben:

$$\left.\begin{aligned} (\boldsymbol{x} \pm i\boldsymbol{y})_{l,\, m_l \mp l}^{l,\, m_l} &= a_l^l \sqrt{(l \pm m_l)(l \mp m_l + 1)}, \\ \boldsymbol{z}_{l,\, m_l}^{l,\, m_l} &= a_l^l m_l, \\ (\boldsymbol{x} \pm i\boldsymbol{y})_{l-1,\, m_l \mp 1}^{l,\, m_l} &= a_{l-1}^l \cdot \mp \sqrt{(l \pm m_l)(l \pm m_l - 1)}, \\ \boldsymbol{z}_{l-1,\, m_l}^{l,\, m_l} &= a_{l-1}^l \sqrt{l^2 - m_l^2} \\ (\boldsymbol{x} \pm i\boldsymbol{y})_{l+1,\, m_l \mp 1}^{l,\, m_l} &= a_{l+1}^l \cdot \pm \sqrt{(l \mp m_l + 1)(l \mp m_l + 2)}, \\ \boldsymbol{z}_{l+1,\, m_l}^{l,\, m_l} &= a_{l+1}^l \sqrt{(l+1)^2 - m_l^2}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Die Formeln für die Matrixelemente $\boldsymbol{l}_x$, $\boldsymbol{l}_y$, $\boldsymbol{l}_z$ erhält man hieraus, in dem man $a_l^l = 1$, $a_{l+1}^l = a_{l-1}^l = 0$ setzt, die Matrixelemente von $\boldsymbol{s}_x$, $\boldsymbol{s}_y$ $\boldsymbol{s}_z$, aus denen von $\boldsymbol{l}_x$, $\boldsymbol{l}_y$, $\boldsymbol{l}_z$, indem man überall l, m_l durch s, m_s ersetzt.

Die Summen der Quadrate der Beträge dieser Matrixelemente von einem festen Anfangszustand l, m_l nach allen Endzuständen mit festem l' kann analog zu (23) berechnet werden (wobei nur j, m durch l, m_l zu ersetzen ist) und stimmt mit den Summen (24) genau überein. Deshalb sind wir berechtigt, die Größen $a_{l'}^l$ in (25) gleichzusetzen den Größen $a_{l'}^l$ in den Ausdrücken (17) bis (22) für die Koordinatenmatrizen bei diagonalem j. Tun wir dies, so müssen alle angegebenen Matrixelemente in schwachen Feldern ($\boldsymbol{j}^2$ diagonal) aus denen in starken Feldern ($\boldsymbol{l}_z$ diagonal) durch eine unitäre Transformation, vermittelt durch eine unitäre Matrix $S_{m_l}^{j}$ *, hervorgehen.

II. Die Matrixelemente bei Zusammensetzung von drei Impulsmomenten. Im Text werden gewisse Matrixelemente benötigt für den Fall, daß drei Impulsmomente, nämlich Elektronenspin $\mathfrak{s}$, Bahnmoment $\mathfrak{l}$ und Kernmoment $\mathfrak{i}$ zusammengesetzt werden. Die Resultierende heiße $\mathfrak{f} = \mathfrak{l} + \mathfrak{s} + \mathfrak{i} = \mathfrak{j} + \mathfrak{i}$, wenn wieder $\mathfrak{j} = \mathfrak{l} + \mathfrak{s}$ gesetzt wird. Es ist für den Zweck der vorliegenden Arbeit angemessen, neben $\boldsymbol{i}^2$, $\boldsymbol{s}^2$, $\boldsymbol{l}^2$, $\mathfrak{f}^2$ und $\mathfrak{f}_z$ [Eigenwerte $i(i+1)$, $s(s+1)$, $l(l+1)$, $f(f+1)$ und m (letztere Quantenzahl bezieht sich jetzt also nicht mehr auf j_z); $\boldsymbol{i}^2$ und $\boldsymbol{s}^2$ können als c-Zahlen angesehen werden] noch $\boldsymbol{j}^2$ mit den Eigenwerten $j(j+1)$ auf Diagonalform zu bringen. Die Angabe der Matrixelemente für diesen Fall erfordert keine neue Rechnung, sondern ergibt sich aus einer zweimaligen Anwendung der Formeln in I. Die V.-R. von $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{r}$ mit $\mathfrak{f}$, $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$; $\mathfrak{f}^2$, $\boldsymbol{i}^2$, $\boldsymbol{j}^2$ sind nämlich analog zu der V.-R. von $\mathfrak{r}$ mit $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{l}$; $\boldsymbol{j}^2$, $\boldsymbol{s}^2$, $\boldsymbol{l}^2$. Also sind die unitären Transformationen

$$\mathfrak{s}_{(l),\,j',\,m_j'}^{(l),\,j,\,m_j} \rightarrow \mathfrak{s}_{(l),\,j',\,f',\,m_f'}^{(l),\,j,\,f,\,m_f} \quad \text{und} \quad \mathfrak{r}_{(l'),\,j',\,m_j'}^{(l),\,j,\,m_j} \rightarrow \mathfrak{r}_{(l'),\,j',\,f',\,m_f'}^{(l),\,j,\,f,\,m_f}$$

beide analog zu

$$\mathfrak{r}_{l',\,m_l'}^{l,\,m_l} \rightarrow \mathfrak{r}_{l',\,j'\,m_j'}^{l,\,j,\,m_j}.$$

Die schließlichen Ergebnisse mögen hier noch zum Gebrauch zusammengestellt werden.

---

* Es ist bisher nicht gelungen, geschlossene analytische Formeln für die Elemente dieser Matrix aufzustellen.

$$i_z{}^{l,j,f,m}_{l,j,f,m} / i^{l,j,f}_{l,j,f} = s_z{}^{l,j,f,m}_{l,j',f,m} / s^{l,j,f}_{l,j',f} = z^{l,j,f,m}_{l',j',f,m} / a^{l,j,f}_{l',j',f} = m,$$

$$(i_x \pm i\,i_y)^{l,j,f,m}_{l,j,f,m\mp1} / i^{l,j,f}_{l,j,f} = (s_x \pm i\,s_y)^{l,j,f,m}_{l,j,f,m\mp1} / s^{l,j,f}_{l,j',f}$$
$$= (x \pm i\,y)^{l,j,f,m}_{l',j',f,m\mp1} / a^{l,j,f}_{l',j',f} = \sqrt{(f \pm m)(f \mp m + 1)}.$$

$$i_z{}^{l,j,f,m}_{l,j,f+1,m} / i^{l,j,f}_{l,j,f+1} = s_z{}^{l,j,f,m}_{l,j',f+1,m} / s^{l,j,f}_{l,j',f+1} = z^{l,j,f,m}_{l',j',f+1,m} / a^{l,j,f}_{l',j',f+1}$$
$$= \sqrt{(f+1)^2 - m^2},$$

$$(i_x \pm i\,i_y)^{l,j,f,m}_{l,j,f+1,m\mp1} / i^{l,j,f}_{l,j,f+1} = (s_x \pm i\,s_y)^{l,j,f,m}_{l,j',f+1,m\mp1} / s^{l,j,f}_{l,j',f+1}$$
$$= (x \pm i\,y)^{l,j,f,m}_{l',j',f+1,m\mp1} / a^{l,j,f}_{l',j',f+1} = \pm\sqrt{(f \mp m + 1)(f \mp m + 2)}.$$

$$i_z{}^{l,j,f,m}_{l,j,f-1,m} / i^{l,j,f}_{l,j,f-1} = s_z{}^{l,j,f,m}_{l,j',f-1,m} / s^{l,j,f}_{l,j',f-1} = z^{l,j,f,m}_{l',j',f-1,m} / a^{l,j,f}_{l',j',f-1}$$
$$= \sqrt{f^2 - m^2},$$

$$(i_x \pm i\,i_y)^{l,j,f,m}_{l,j,f-1,m\mp1} / i^{l,j,f}_{l,j,f-1} = (s_x \pm i\,s_y)^{l,j,f,m}_{l,j',f-1,m\mp1} / s^{l,j,f}_{l,j',f-1}$$
$$= (x \pm i\,y)^{l,j,f,m}_{l',j',f-1,m\mp1} / a^{l,j,f}_{l',j',f-1} = \mp\sqrt{(f \pm m)(f \pm m - 1)}.$$

$$i^{l,j,f}_{l,j,f} = \frac{i(i+1) - j(j+1) + f(f+1)}{2f(f+1)},$$

$$i^{l,j,f}_{l,j,f+1} = \frac{\sqrt{(f+j-i+1)(f-j+i+1)(j+i+2+f)(j+i-f)}}{2(f+1)\sqrt{(2f+1)(2f+3)}},$$

$$i^{l,j,f}_{l,j,f-1} = \frac{\sqrt{(f+j-i)(f-j+i)(j+i+1+f)(j+i+1-f)}}{2f\sqrt{(2f-1)(2f+1)}}.$$

$$s^{l,j,f}_{l,j,f} / s^{l,j}_{l,j} = a^{l,j,f}_{l',j,f} / a^{l,j}_{l',j} = \frac{j(j+1) - i(i+1) + f(f+1)}{2f(f+1)},$$

$$s^{l,j,f}_{l,j,f+1} / s^{l,j}_{l,j} = a^{l,j,f}_{l',j,f+1} / a^{l,j}_{l',j} = -\frac{\sqrt{(f+j-i+1)(f-j+i+1)(j+i+2+f)(j+i-f)}}{2(f+1)\sqrt{(2f+1)(2f+3)}},$$

$$s^{l,j,f}_{l,j,f-1} / s^{l,j}_{l,j} = a^{l,j,f}_{l',j,f-1} / a^{l,j}_{l',j} = -\frac{\sqrt{(f+j-i)(f-j+i)(j+i+1+f)(j+i+1-f)}}{2f\sqrt{(2f-1)(2f+3)}}.$$

$$s^{l,j,f}_{l,j-1,f} \;/\; s^{l,j}_{l,j-1} = a^{l,j,f}_{l,j-1,f} \;/\; a^{l,j}_{l,j-1} = \frac{\sqrt{(f+j-i)(f-j+i+1)(j+i+1+f)(j+i-f)}}{2f(f+1)},$$

$$s^{l,j,f}_{l,j-1,f+1} / s^{l,j}_{l,j-1} = a^{l,j,f}_{l,j-1,f+1} / a^{l,j}_{l,j-1} = -\frac{\sqrt{(f-j+i+2)(f-j+i+1)(j+i-f)(j+i-1-f)}}{2(f+1)\sqrt{(2f+1)(2f+3)}},$$

$$s^{l,j,f}_{l,j-1,f-1} / s^{l,j}_{l,j-1} = a^{l,j,f}_{l,j-1,f-1} / a^{l,j}_{l,j-1} = \frac{\sqrt{(f+j-i-1)(f+j-i)(j+i+1+f)(j+i+f)}}{2f\sqrt{(2f-1)(2f+1)}}.$$

$$s^{l,j,f}_{l,j+1,f} \;/\; s^{l,j}_{l,j+1} = a^{l,j,f}_{l,j+1,f} \;/\; a^{l,j}_{l,j+1} = \frac{\sqrt{(f+j-i+1)(f-j+i)(j+i+2+f)(j+i+1-f)}}{2f(f+1)},$$

$$s^{l,j,f}_{l,j+1,f+1} / s^{l,j}_{l,j+1} = a^{l,j,f}_{l,j+1,f+1} / a^{l,j}_{l,j+1} = \frac{\sqrt{(f+j-i+1)(f+j-i+2)(j+i+3+f)(j+i+2+f)}}{2(f+1)\sqrt{(2f+1)(2f+3)}},$$

$$s^{l,j,f}_{l,j+1,f-1} / s^{l,j}_{l,j+1} = a^{l,j,f}_{l,j+1,f-1} / a^{l,j}_{l,j+1} = -\frac{\sqrt{(f-j+i)(f-j+i-1)(j+i+2-f)(j+i+1-f)}}{2f\sqrt{(2f+1)(2f-1)}}.$$

$$s^{l,j}_{l,j} = \frac{s(s+1)-l(l+1)+j(j+1)}{2j(j+1)}, \quad a^{l,j}_{l,j} = a^{l}_{l}\frac{l(l+1)-s(s+1)+j(j+1)}{2j(j+1)},$$

$$s^{l,j}_{l,j-1} = -a^{l,j}_{l,j-1} / a^{l}_{l} = \frac{\sqrt{(j+l-s)(j-l+s)(l+s+1+j)(l+s+1-j)}}{2j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}},$$

$$s^{l,j}_{l,j+1} = -a^{l,j}_{l,j+1} / a^{l}_{l} = \frac{\sqrt{(j+l-s+1)(j-l+s+1)(l+s+2+j)(l+s-j)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}.$$

$$a^{l,j}_{l-1,j} \;/\; a^{l}_{l-1} = \frac{\sqrt{(j+l-s)(j-l+s+1)(l+s+1+j)(l+s-j)}}{2j(j+1)},$$

$$a^{l,j}_{l-1,j-1} / a^{l}_{l-1} = \frac{\sqrt{(j+l-s-1)(j+l-s)(l+s+1+j)(l+s+j)}}{2j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}},$$

$$a^{l,j}_{l-1,j+1} / a^{l}_{l-1} = -\frac{\sqrt{(j-l+s+2)(j-l+s+1)(l+s-j)(l+s-1-j)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}.$$

$$a^{l,j}_{l+1,j} \;/\; a^{l}_{l+1} = \frac{\sqrt{(j+l-s+1)(j-l+s)(l+s+2+j)(l+s+1-j)}}{2j(j+1)},$$

$$a^{l,j}_{l+1,j-1} / a^{l}_{l+1} = -\frac{\sqrt{(j-l+s)(j-l+s-1)(l+s+2+j)(l+s+1-j)}}{2j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}},$$

$$a^{l,j}_{l+1,j+1} / a^{l}_{l+1} = \frac{\sqrt{(j+l-s+1)(j+l-s+2)(l+s+3+j)(l+s+2+j)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}.$$

Im Text werden ferner die Matrixelemente des skalaren Produktes aus $\mathfrak{i}$ und $\mathfrak{s}$, also von $(\mathfrak{i}\,\mathfrak{s})$ benötigt, weil die Störungsenergie zwischen Kern und Elektron zu dieser Größe proportional ist. Die V.-R. (2) und (3) von Anhang I, bleiben hier bestehen, wenn man $\mathfrak{j}$ durch $\mathfrak{f}$ ersetzt. Also ist $(\mathfrak{i}\,\mathfrak{s})$ als Skalar in bezug auf f und m diagonal. Da ferner $\mathfrak{i}$ diagonal in bezug auf j ist, erhält man zunächst

$$(\mathfrak{i}\,\mathfrak{s})^{j,f}_{j',f'} = i^{j,f}_{j,f}\, s^{j,f}_{j',f'}\, f(f+1) + i^{j,f}_{j,f+1}\, s^{j,f+1}_{j',f'}\,(f+1)(2f+3) + i^{j,f}_{j,f-1}\, s^{j,f-1}_{j',f'}\, f(2f-1). \tag{26}$$

Das in bezug auf j diagonale Matrixelement ($j' = j$) erhält man am einfachsten aus I, Gleichung (5), wenn man sie auf $\mathfrak{s}^{j,m}_{j,m'}$ anwendet*; die übrigen Matrixelemente ($j' = j-1$ und $j' = j+1$) kann man durch Einsetzen und Ausrechnen finden. Es ergibt sich schließlich

$$\left.\begin{aligned}
(\mathfrak{i}\,\mathfrak{s})^{j,f}_{j-1,f} &= s^{l,j}_{l,j-1}\cdot \tfrac{1}{2}\sqrt{(f+j-i)(f-j+i+1)(j+i+1-f)(j+i-f)},\\
(\mathfrak{i}\,\mathfrak{s})^{j,f}_{j+1,f} &= s^{l,j}_{l,j+1}\cdot \tfrac{1}{2}\sqrt{(f+j-i+1)(f-j+i)(j+i+2+f)(j+i+1-f)},\\
(\mathfrak{i}\,\mathfrak{s})^{j,f}_{j,f} &= s^{l,j}_{l,j}\cdot \tfrac{1}{2}[f(f+1)-i(i+1)-j(j+1)].
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

* Vgl. l. c. A, S. 753.

Bemerkungen zur Theorie der anomalen Streuung von α-Teilchen durch leichte Kerne*.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1930.)

Im folgenden wird die Bornsche Methode zur Behandlung von Stoßproblemen auf die anomale Streuung von α-Teilchen durch leichte Kerne angewendet. Es zeigt sich jedoch auf Grund eines von Mott angegebenen Kriteriums, daß eine Beschränkung auf die erste Näherung des Bornschen Verfahrens bei den in der Arbeit untersuchten Potentialverläufen nicht zulässig ist. Somit kann in der erwähnten Näherung eine gültige formelmäßige Darstellung des experimentellen Befundes nicht angegeben werden. Bei der Durchrechnung ergibt sich, daß bereits in der ersten Näherung h explizit in die Formeln eingeht, so daß aus den seinerzeitigen klassischen Berechnungen des Problems nichts geschlossen werden kann. Ferner findet man, daß die Annahme einer Polarisation nicht das Wesentliche des Effektes trifft.

§ 1. Problemstellung. Für die Erforschung der Struktur der Atomkerne ist die Radioaktivität insofern von großer Bedeutung, als sie uns ein Mittel in die Hand gibt, die Felder von leichten Atomkernen mit den α-Teilchen als Sonden abzutasten. Die Beobachtung der Streuung der α-Teilchen durch leichte Kerne liefert uns nämlich wichtige Aufschlüsse über die Kernfelder. Bekanntlich ist ja Rutherford durch seine Streuversuche mit α-Teilchen zum Kernmodell gekommen. Wentzel, Gordon Temple und Mott** zeigten, daß die Rutherfordsche Streuformel auch in der neuen Quantenmechanik im allgemeinen*** ihre Gültigkeit behält. Während aber die Rutherfordsche Formel durch die Experimente von Geiger und Marsden an schweren Elementen vollkommen bestätigt wurde, zeigten sich bei den Streuversuchen an leichten Elementen Abweichungen, die zuerst von Bieler**** beobachtet und durch die Annahme

---

* Vgl. die vorläufige Mitteilung in den Naturwissensch. **18**, 247, 1930.

** G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1927; W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928; N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 542, 1928; G. Temple, ebenda **121**, 673, 1928.

*** Für die Streuung von α-Teilchen in He versagt nach der theoretischen Voraussage von N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 259, 1930, die Rutherfordsche Formel, was auch durch Experimente von J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 114, 1930, prompt bestätigt wurde.

**** E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 434, 1923.

einer Abweichung vom Coulombschen Gesetz bei sehr kleinen Entfernungen vom Kernmittelpunkt gedeutet wurden. Er nahm an, daß diese Abweichungen auf eine Zusatzkraft in dem Kraftgesetz zwischen α-Teilchen und Kern zurückgeführt werden können und setzt für das Potential der Gesamtkraft an:

$$V = \frac{2e^2Z}{r} - \frac{c}{r^n},$$

wobei $n \geqq 2$ angenommen wurde. Bieler selbst rechnete die Fälle $n = 2$ und $n = 3$ durch, während Debye und Hardmeier ihren Rechnungen die Annahme $n = 4$ zugrunde legten. Physikalisch-modellmäßig würde die Annahme von $n = 2$ die Wechselwirkung zwischen einem elektrischen oder magnetischen Moment des einen Stoßpartners mit einer elektrischen Ladung des anderen bedeuten. Dabei müßte der Träger des Moments der Kern sein, da nach Ausweis des He-Bandenspektrums das α-Teilchen selbst kein Moment besitzt. Der Fall $n = 3$, der eine Wechselwirkung zwischen zwei Momenten bedeuten würde, kann nach der eben erwähnten Analyse des He-Bandenspektrums als ausgeschlossen gelten, da das α-Teilchen eben kein Moment besitzt. Der Fall $n = 4$ würde modellmäßig durch eine Polarisation des Kernes gedeutet werden können, worauf zuerst H. Pettersson* hingewiesen hat. Im folgenden wird versucht, unter Zugrundelegung desselben Potentialansatzes die Fälle $n = 2$ und $n = 4$ quantenmechanisch mit Hilfe der Bornschen Stoßmethode durchzurechnen. Ferner wird auch das Gamow-Gurney-Condonsche Potentialfeld der Rechnung zugrunde gelegt. Leider zeigt sich, daß die hier wiedergegebenen Rechnungen eindeutige Rückschlüsse auf den Potentialverlauf in leichten Kernen wegen des Versagens der Bornschen Stoßmethode für den vorliegenden Fall nicht gestatten.

§ 2. Aufstellung einer allgemeinen Streuformel. Im folgenden wollen wir uns an die Sommerfeldsche Behandlungs- und Bezeichnungsweise anschließen und kurz den allgemeinen Gedankengang Sommerfelds zusammenstellen, damit das Folgende auch verständlich ist, ohne daß man das Sommerfeldsche Buch aufschlagen muß**.

Wir denken uns also einen Strom von α-Teilchen aus der Richtung der negativen x-Achse auf den Kern einfallend. Zustand und Ort des Kerns denken wir uns als gegeben, so daß wir die betreffenden Freiheits-

---

* H. Pettersson, Wien. Ber. **133** [2a], 510, 1924.

** Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien; Wellenmechanischer Ergänzungsband, Braunschweig, Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1929, S. 226 ff.

grade nicht zu berücksichtigen brauchen. Dann lautet die Wellengleichung des Gesamtsystems α-Teilchen + Kern

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 M}{h^2}(E - V)\psi = 0, \tag{1}$$

wobei M die Masse des α-Teilchens, $E = Mv^2/2$ seine Energie und zugleich der Eigenwert unseres Problems ist. Dieser ist natürlich von vornherein als bekannt anzusehen, da wir ja nur elastische Stöße betrachten wollen, also der Eigenwert durch die vom Kern ausgehende Störung nicht geändert wird.

Die Störungsursache sei ein neutraler Kern mit dem Potential V, über das wir zunächst keine Annahme machen wollen. Da also V als Störungsglied betrachtet wird, setzen wir an

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 \tag{2}$$

und vernachlässigen Produkte $V\psi_1$. ψ_0 hat die Form e^{ikx}, da es sich um α-Teilchen handelt, die längs der negativen x-Achse einfallen. k bedeutet dabei

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi M v}{h} = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME}.$$

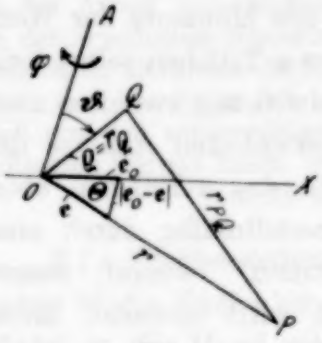


Fig. 1.

Geht man mit dem Ansatz (2) in die Wellengleichung (1) ein, so erhält man in bekannter Weise die inhomogene Gleichung

$$\Delta\psi_1 + k^2\psi_1 = k^2\frac{V}{E}\psi_0, \tag{3}$$

deren Integration ergibt:

$$\psi_P = -\frac{1}{4\pi}\frac{k^2}{E}\int\frac{V\psi_0 e^{ikr_{PQ}}}{r_{PQ}}d\tau. \tag{4}$$

Dabei bedeutet P den Aufpunkt, für den ψ_1 berechnet werden soll und Q den Integrationspunkt. Die Bedeutung dieser und nachfolgender Bezeichnungen illustriert die Sommerfeldsche Fig. 1.

Setzen wir jetzt voraus, daß der Aufpunkt P sehr weit vom Kern entfernt sei, also r sehr groß sei, so folgt

$$r_{PQ} = r\left[1 - \frac{1}{r^2}(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}_Q) + \cdots\right] = r - (\mathfrak{e}, \mathfrak{r}_Q);$$

$$x_Q = (\mathfrak{e}_0, \mathfrak{r}_Q).$$

(4) geht dann über in

$$\psi_P = -\frac{1}{4\pi}\frac{k^2}{E}\frac{e^{ikr}}{r}\int V e^{ik(\mathfrak{e}_0-\mathfrak{e},\,\mathfrak{r}_Q)}\,d\tau. \tag{5}$$

Werden jetzt Polarkoordinaten eingeführt mit OA als Polarachse, um die also der Winkel φ gezählt wird, während der Winkel ϑ die in der Figur eingezeichnete Bedeutung hat, so folgt weiter:

$$\mathfrak{r}_Q = \varrho; \qquad |\mathfrak{e}_0-\mathfrak{e}| = 2\sin\frac{\Theta}{2};$$

$$(\mathfrak{e}_0-\mathfrak{e},\,\mathfrak{r}_Q) = |\mathfrak{e}_0-\mathfrak{e}|\cdot\varrho\cos\vartheta = 2\varrho\sin\frac{\Theta}{2}\cos\vartheta.$$

Unser Integral (5) geht über in

$$\psi_P = -\frac{1}{4\pi}\frac{k^2}{E}\frac{e^{ikr}}{r}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} V e^{id\cos\vartheta\cdot\varrho}\varrho^2\,d\varrho\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi, \tag{6}$$

wobei $d = 2k\sin\Theta/2$ gesetzt wurde.

Nimmt man an, daß V nur von ϱ abhängt, so lassen sich die Integrationen über φ und ϑ ausführen und man erhält

$$\psi_P = -\frac{k^2}{Ed}\frac{e^{ikr}}{r}\int_0^\infty V\sin d\varrho\cdot\varrho\,d\varrho\,^*. \tag{7}$$

Die Formel (7) wird den folgenden Rechnungen zugrunde gelegt werden.

§ 3. Berechnung des Falles $n = 2$. Wir müssen jetzt geeignete Annahmen über V zugrunde legen und werden zunächst den Ansatz probieren:

$$V = 2e^2Z\left(\frac{1}{r}-\frac{\beta}{r^n}\right). \tag{8}$$

Der einfachste Fall ist natürlich $n = 2$. Physikalisch würde dem entsprechen, daß ein α-Teilchen ohne Moment mit einem Kern in Wechselwirkung tritt, der als Träger eines (elektrischen oder magnetischen) Moments fungiert (Dipolwirkung).

Setzen wir (8) in (7) ein, so liefert der erste Term von (8), wenn wir noch aus Konvergenzgründen in bekannter Weise zu dem Coulombpotential den Faktor $e^{-\varepsilon r}$ hinzufügen, die Rutherfordsche Streuformel, während

---

* Leider hat in dieser Formel $d\varrho$ eine zweifache Bedeutung: Als Argument des Sinus ist d das Sommerfeldsche d, während $d\varrho$ das Differential von ϱ bedeuten soll.

der zweite Term die Korrektur an dem Rutherfordschen Streugesetz liefern wird. Dieser zweite Term ergibt zunächst den Beitrag

$$\psi_2 = \frac{k^2}{Ed}\,\frac{e^{ikr}}{r}\,2e^2Z\beta\int_0^\infty \frac{\sin d\varrho}{\varrho}\,d\varrho,$$

$$= \frac{k^2}{Ed}\,\frac{e^{ikr}}{r}\,2e^2Z\beta\,\frac{\pi}{2}.$$

Also haben wir

$$\psi_P = -\frac{e^{ikr}}{r}\left[2e^2Z\frac{k^2}{Ed}\,\frac{1}{d} - 2e^2Z\beta\frac{k^2}{Ed}\,\frac{\pi}{2}\right],$$

$$= -\frac{e^{ikr}}{r}\,2e^2Z\,\frac{k^2}{Ed^2}\left(1-\beta\frac{\pi d}{2}\right).$$

Bezeichnen wir die Rutherfordsche Streuintensität mit $|\psi_R|^2$, so folgt als Streugesetz

$$\left|\frac{\psi_P}{\psi_R}\right|^2 = \left(1-\beta\frac{\pi d}{2}\right)^2 * . \tag{9}$$

Aus dieser Formel ergibt sich zunächst eine wichtige Schlußfolgerung. Setzen wir nämlich für d seinen Wert ein, so folgt

$$\left|\frac{\psi_P}{\psi_R}\right|^2 = \left(1-\beta\frac{2\pi^2M}{h}\,v\sin\frac{\Theta}{2}\right)^2. \tag{9a}$$

Es geht somit bereits in die erste Näherung des Bornschen Verfahrens bei einfachster Berücksichtigung der Abweichungen vom Coulombschen Gesetz im Kerninnern explizit h ein. Daraus folgt, wie bei ähnlichen Fällen, daß aus allen klassischen Rechnungen**, die für unser Problem durchgeführt wurden, nichts geschlossen werden kann.

Soll (9) bzw. (9a) die experimentell beobachteten Abweichungen vom Rutherfordschen Streugesetz wiedergeben können, so muß ersichtlich βd von der Größenordnung 1 sein. Da nun d von der Größenordnung 10^{13} ist, muß β von der Größenordnung 10^{-13} sein.

Mit diesem Resultat wollen wir aber zunächst nicht die experimentellen Ergebnisse zu überprüfen versuchen, sondern nachschauen, ob die An-

---

* Dasselbe Resultat bei A. C. Banerji, Phil. Mag. (7) **9**, 278, 1930.

** E. S. Bieler, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 686, 1923; P. Debye u. W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 196, 1926; W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 574, 1926; ebenda **28**, 181, 1927; Helv. Phys. Acta **1**, 193, 1928; A. Smekal, Phys. ZS. **27**, 383, 1926; E. Guth, Phys. ZS. **27**, 507, 1926.

näherung unserer Störungsrechnung hinreicht. N. F. Mott* hat ein Kriterium dafür angegeben, das besagt, daß die Beschränkung auf die erste Näherung beim Bornschen Verfahren nur dann gestattet ist, wenn der Ausdruck

$$\frac{k}{E}\int_0^\infty V \sin^2 k\varrho \cdot d\varrho \ll 1$$

ist.

Setzen wir unser V ein, so ergibt der erste Term den Beitrag, den die gewöhnliche Streuung an einem Coulombschen Potential liefert. Dieser ist

$$\frac{k}{E} 2e^2 Z \int_0^\infty \frac{\sin^2 k\varrho}{\varrho} e^{-c\varrho} d\varrho = \frac{k}{E} 2e^2 Z \frac{1}{4} \ln \frac{c^2+4k^2}{c^2} \sim 22{,}6.$$

Dagegen ergibt der zweite Term unseres Potentials den Beitrag

$$-\frac{k}{E} 2e^2 Z\beta \int_0^\infty \frac{\sin^2 k\varrho}{\varrho^2} d\varrho = -\frac{k}{E} 2e^2 Z\beta \frac{k\pi}{2}.$$

Werden numerische Werte für die eingehenden Größen eingeführt, so finden wir $-10^{14}\beta$, was, da nach obigem β von der Größenordnung 10^{-13} sein muß, die Größenordnung 10 ergibt. Das heißt aber nichts anderes, als daß bei dem von uns angenommenen Potentialverlauf die Beschränkung auf die erste Näherung des Bornschen Verfahrens nicht zulässig ist.

Wohl könnte man bei geeigneter Wahl von β eine vollkommene Deckung mit den Bielerschen Kurven erzielen, die Bieler nach klassischen Rechnungen für den gleichen Potentialverlauf erhalten hatte**. Doch kann diesem Resultat keinerlei Bedeutung zugebilligt werden, da einerseits die klassischen Rechnungen wegen des expliziten Auftretens von h überhaupt ohne Belang sind, andererseits die Nichtanwendbarkeit des Bornschen Verfahrens für unser Problem einen Schluß auf die numerischen Verhältnisse nicht erlaubt.

Man könnte nun zunächst glauben, daß dieser Schluß dadurch bedingt sein könnte, das wir in (8) einen Potentialverlauf gewählt haben,

---

* N. F. Mott, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 304, 1929. Den Hinweis auf das Mottsche Kriterium verdanke ich Herrn Dr. E. Guth, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

** Vgl. Th. Sexl, Die Naturwissensch. **18**, 247, 1930.

der sicherlich nicht bis $r = 0$ seine Gültigkeit behalten kann. Denn im Kernmittelpunkt muß die Potentialkurve mit horizontaler Tangente einmünden, da die Kraft für den Kernmittelpunkt verschwinden muß.

§ 4. Durchrechnung des Gamow-Gurney-Condonschen Potentialfeldes. Wenn wir uns daher nach einem anderen Ansatz für den Potentialverlauf umschauen, so wird es sicherlich der naheliegendste Gedanke sein, denselben Ansatz für den Potentialverlauf zu versuchen, der im Falle des radioaktiven α-Zerfalls nach der Idee von Gamow-Gurney-Condon bei der Berechnung der Zerfallskonstanten zu vollem Erfolg geführt hat*.

Wir nehmen also an, daß das Coulombsche Potential nur bis zu einem Grenzradius r_0 gültig sei, dann steil abfalle und im Kerninnern das Potential Null angenommen werden kann. Als erste Näherung können wir also den folgenden Potentialverlauf ansetzen:

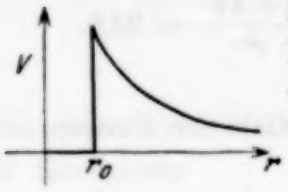


Fig. 2

$$\left.\begin{aligned} V &= \frac{2e^2Z}{r} \quad \text{für} \quad r > r_0, \\ V &= 0 \quad \text{für} \quad r \leqq r_0. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Gehen wir mit unserem Ansatz (11) in unsere allgemeine Streuformel (7) ein, so folgt

$$\psi_P = -\frac{k^2}{Ed}\,2e^2Z\,\frac{e^{ikr}}{r}\int_{\varrho_0}^{\infty}\sin d\varrho\cdot e^{-c\varrho}\,d\varrho,$$

wobei wieder aus Konvergenzgründen der Faktor e^{-cr} hinzugefügt wurde, der seiner physikalischen Bedeutung nach ja eine Abschirmung durch die den Kern außen umgebenden Elektronen bedeutet. Dies ergibt weiter

$$\begin{aligned}\psi_P &= -\frac{k^2}{Ed}\,2e^2Z\,\frac{e^{ikr}}{r}\left[\int_0^{\infty} - \int_0^{\varrho_0}\right]\sin d\varrho\cdot e^{-c\varrho}\,d\varrho \\ &= -\frac{e^{ikr}}{r}\,2e^2Z\,\frac{k^2}{Ed}\left(\frac{1}{d} + \frac{\cos d\varrho_0}{d} - \frac{1}{d}\right),\end{aligned}$$

also

$$\left|\frac{\psi_P}{\psi_R}\right|^2 = \cos^2 d\varrho_0. \tag{12}$$

Ziehen wir hier denselben Schluß wie oben im Anschluß an Formel (9a), so sehen wir, da d von der Größenordnung 10^{13} ist, der „Kernradius" r_0 von der richtigen Größenordnung 10^{-13} herauskommt. Doch ist auch

* Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 62, 1929.

dieses Resultat nur scheinbar verläßlich. Denn wenden wir wieder, wie oben, das Mottsche Kriterium an, so finden wir

$$\frac{k}{E}\int_0^\infty V \sin^2 k\varrho \cdot d\varrho = \frac{k}{E} 2e^2 Z \int_{\varrho_0}^\infty \frac{\sin^2 k\varrho}{\varrho} e^{-c\varrho}\, d\varrho$$

$$= \frac{k}{E} 2e^2 Z \Big[\int_0^\infty - \int_0^{\varrho_0}\Big] \frac{\sin^2 k\varrho}{\varrho} e^{-c\varrho}\, d\varrho.$$

Das erste Integral würde den Beitrag liefern, den die gewöhnliche Streuung an einem Coulombschen Potential ergibt. Dieser ist, wie bereits angegeben, von der Größenordnung 20. Das zweite Integral ergibt:

$$-\frac{k}{E} 2e^2 Z \int_0^{\varrho_0} \frac{\sin^2 k\varrho}{\varrho} e^{-c\varrho}\, d\varrho.$$

Da c von der Größenordnung 10^9 ist, kann $e^{-c\varrho}$ im Intervall Null bis ϱ_0 gleich 1 gesetzt werden. Außerdem kann $\sin^2 k\varrho$ durch $(k\varrho)^2$ ersetzt werden, so daß wir erhalten:

$$-\frac{k}{E} 2e^2 Z \frac{(k\varrho_0)^2}{2} \sim 0{,}4.$$

Also auch in diesem einfachen Falle ist die Beschränkung auf die erste Bornsche Näherung nicht gestattet.

Nur der Vollständigkeit halber wollen wir noch den nächst komplizierteren Fall betrachten.

§ 5. Durchrechnung des Falles $n = 4$. Wir setzen also in (8) $n = 4$, nehmen also ein Zusatzpotential an, wie es einem polarisierbaren Kern entsprechen würde. Für dieses Kraftgesetz untersuchten Debye und Hardmeier nach der klassischen Mechanik die anomale Streuung und kamen scheinbar zu einer recht guten Darstellung der experimentellen Kurven. Wie wir jedoch sehen werden, tritt nach der quantenmechanischen Rechnung auch hier, wie im Falle $n = 2$, bereits in der ersten Näherung h explizit auf, so daß die Rechnungen von Debye und Hardmeier ihre Berechtigung verlieren. Setzen wir also zunächst an

$$V = 2e^2 Z\left(\frac{1}{r} - \frac{\beta}{r^4}\right) \tag{13}$$

und gehen damit in unsere allgemeine Formel (7) ein, so sehen wir, daß das Integral, welches vom zweiten Term in (13) herrührt, nicht konvergiert. Wir haben daher in der vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften

den Kunstgriff angewendet, nur bis zu einem endlichen Werte r_0 herab zu integrieren, damit die Konvergenzschwierigkeit behoben wird. Einen anderen Ausweg, das Integral konvergent zu machen, hat Massey beschritten (vgl. dazu den Anhang). Unser Ausweg wurde nun in der Hinsicht mißverstanden, als ihm nur eine mathematische Bedeutung beigelegt wurde. Es möge daher darauf hingewiesen werden, daß diesem Integrieren bis zu einem endlichen Werte von r_0 auch ein wohldefinierter physikalischer Sinn zugrunde liegt. Denn in der Tat darf man ja nicht annehmen, daß die Kraft im Kernmittelpunkt unendlich werde. Vielmehr wird die richtige Potentialkurve analog der im vorigen Paragraphen betrachteten verlaufen. Es wird eine gute Annäherung sein, anzunehmen, daß bis zu einem endlichen Werte r_0 die Potentialkurve durch (13) gegeben ist und dann einen konstanten Wert behält, wobei der konstante Wert derjenige sein wird, den (13) für den Punkt $r = r_0$ annimmt. Nebenstehende Figur illustriert dies.

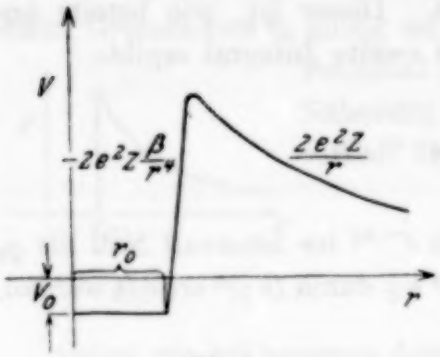


Fig. 3.

(7) erhält dann in dem jetzt betrachteten Spezialfall den Wert

$$\psi_P = -\frac{k^2}{E\,d}\,\frac{e^{ikr}}{r}\left\{\int_0^{\varrho_0} V_0 \sin d\varrho\cdot\varrho\,d\varrho + 2e^2Z\int_{\varrho_0}^{\infty}\sin d\varrho\, e^{-c\varrho}\,d\varrho - 2e^2Z\beta\int_{\varrho_0}^{\infty}\frac{\sin d\varrho}{\varrho^3}\,d\varrho\right\}$$

$$= -\frac{k^2}{E\,d}\,\frac{e^{ikr}}{r}\left\{\frac{V_0\varrho_0}{d}\left(\frac{\sin d\varrho_0}{d\varrho_0}-\cos d\varrho_0\right)+2e^2Z\frac{\cos d\varrho_0}{d} - 2e^2Z\beta d^2\left[\frac{\sin d\varrho_0}{2(d\varrho_0)^2}+\frac{\cos d\varrho_0}{2\,d\varrho_0}-\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{2}-Si(d\varrho_0)\right)\right]\right\},$$

wobei $Si(x)$ die übliche Bezeichnung für das Sinusintegral sein soll.

Daraus folgt dann

$$\left|\frac{\psi_P}{\psi_R}\right|^2 = \left\{\cos d\varrho_0 + \left(1-\frac{\beta}{\varrho_0^3}\right)\left(\frac{\sin d\varrho_0}{d\varrho_0}-\cos d\varrho_0\right) - \beta\frac{d^2}{2\varrho_0}\left(\frac{\sin d\varrho_0}{d\varrho_0}+\cos d\varrho_0\right)+\beta\frac{d^3}{2}\left(\frac{\pi}{2}-Si(d\varrho_0)\right)\right\}^2. \qquad (14)$$

In gleicher Weise wie in den vorhergehenden Fällen schließt man, daß ϱ_0 von der Größenordnung 10^{-13} und β höchstens von der Größenordnung 10^{-39} sein kann. Weiter ist aus (14) ersichtlich, daß die Abweichung der beobachteten Streuintensität von der Geraden 1 nur eine Funktion des Produkts $v \sin \Theta/2$ ist. Das gleiche gilt auch für (9) und (12). Sehen wir zu, ob diese Folgerung der Theorie auch von den Experimenten erfüllt wird. Fig. 4 und 5* zeigt für Mg und Al die experimentellen Werte von $|\psi_{\text{Beob.}}/\psi_R|^2$ als Ordinate gegen $v \sin \Theta/2$ als Abszisse. Offenbar ist bei Mg die Folgerung der Theorie erfüllt, während dies bei Al keineswegs der

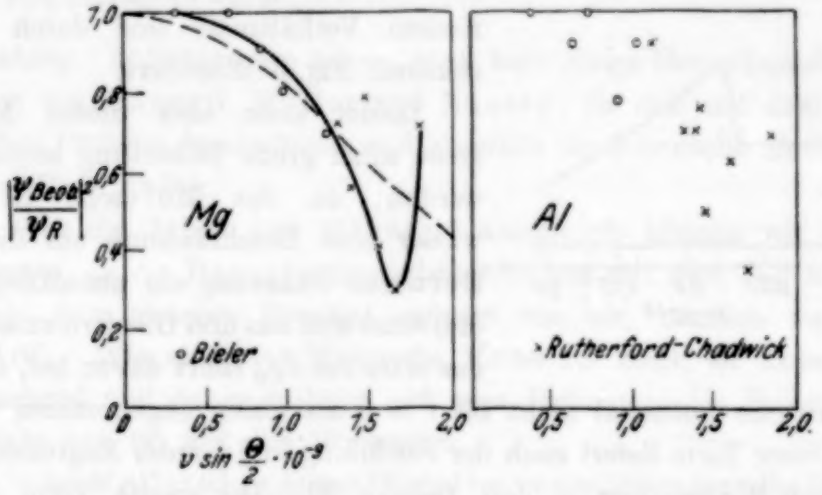


Fig. 4. Fig. 5.

Fall ist. Ist nun dieser Unterschied wesentlich oder nur durch Versuchsungenauigkeiten bedingt? Wäre unsere Störungsrechnung korrekt, d. h. die Beschränkung auf die erste Bornsche Näherung zulässig, so müßte man schließen, daß bei Al die Versuchsfehler so groß sind, daß sie die gesuchten Gesetzmäßigkeiten verdecken, d. h. daß die Messungen unzulänglich sind. Leider zeigt jedoch, wie sogleich ausgeführt werden soll, das Mottsche Kriterium wiederum, daß die Beschränkung auf die erste Näherung nicht zulässig ist, so daß dieser Punkt offengelassen werden muß**.

Versucht man zunächst eine numerische Auswertung von (14) und zwar nur bei Mg, so zeigt sich, daß (14) die experimentellen Kurven in ihrem ganzen Verlauf keineswegs wiedergeben kann. Dies ist wesentlich mit

* Nach H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 675, 1930.

** Auch die Arbeit von G. Beck, ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930 vermag über diesen grundlegenden Punkt keine Auskunft zu erteilen, da die nur qualitativen Betrachtungen Becks in seiner Formel (11), S. 346 den Faktor q unbestimmt lassen. Schon aus diesem Grunde kann die Arbeit von Beck keineswegs als Lösung des Problems der anomalen α-Streuung angesehen werden.

dem Umstand verknüpft, daß (14) ebenso wie früher (9) und (12) als Minimum den Wert Null hat, während die Experimente nach Ausweis der Fig. 4 ein endliches Minimum aufweisen. Es ist also klar, daß (14) überhaupt nur den ersten Teil der experimentellen Kurven wiedergeben kann. Die eingezeichnete strichlierte Kurve in Fig. 4 wurde mit folgenden Parametern gefunden: $\varrho_0 = 0{,}3 \cdot 10^{-13}$ und $\beta = 0{,}014 \cdot 10^{-39}$. Diesen Werten entspricht ein „Kernradius" von etwa $0{,}4 \cdot 10^{-13}$ für Mg, der also nur etwa $^1/_{25}$ des Wertes beträgt, der aus der Gamow-Gurney-Condonschen Theorie des radioaktiven α-Zerfalls für Ra—Em ($9{,}7 \cdot 10^{-13}$) folgt*. Die numerischen Verhältnisse sind durch nebenstehende Fig. 6 illustriert.

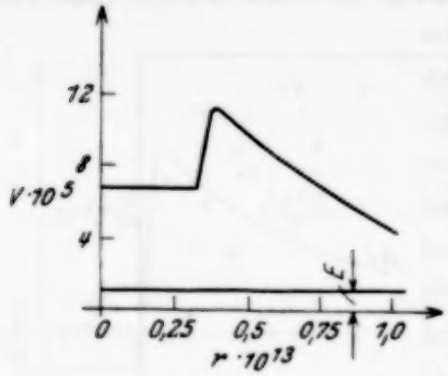


Fig. 6.

Leider kann aber diesen Angaben keine allzu große Bedeutung beigemessen werden, da das Mottsche Kriterium wieder eine Beschränkung auf die erste Bornsche Näherung als unzulässig zeigt. (14) setzt sich aus drei Gliedern zusammen: das erste $\cos d\varrho_0$ rührt davon her, daß das Coulombsche Potential nicht bis $r = 0$ als gültig angenommen werden kann. Dieser Term liefert nach der Rechnung in § 4 unter Zugrundelegung des obigen Wertes von ϱ_0 den Beitrag 23. Der zweite Term in (14) rührt von dem konstanten Potential im Kerninnern her und ergibt den Beitrag

$$\frac{k}{E} V_0 \int_0^{\varrho_0} \sin k\varrho \, d\varrho = \frac{k}{E} V_0 \frac{k\varrho_0 - \sin k\varrho_0 \cos k\varrho_0}{2} \sim 0{,}1.$$

Die beiden letzten mit β multiplizierten Glieder in (14) rühren von dem mit $1/r^4$ proportionalen Potentialabfall im Kerninnern her und ergeben den Beitrag

$$-\frac{k}{E} 2e^2 Z\beta \int_{\varrho_0}^{\infty} \frac{\sin^2 k\varrho}{\varrho^4} d\varrho$$

$$= -\frac{k}{E} 2e^2 Z\beta k^3 \left[\frac{\sin^2 k\varrho_0}{6(k\varrho_0)^3} + \frac{\sin^2 k\varrho_0}{12(k\varrho_0)^2} - 4\left(\frac{\pi}{2} - k\varrho_0\right) + \frac{2}{k\varrho_0}\right] \sim -0{,}2.$$

* Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 69, 1930. Dieser Wert wurde später auch von den Herren R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **58**, 478, 1930 allerdings mit Hilfe einer unexakten Formel bestätigt.

Eine wichtige Folgerung kann aber trotzdem aus diesen Betrachtungen gezogen werden. Da nämlich (12) im wesentlichen den gleichen Verlauf wie (14) zeigt und auch zum gleichen Wert des „Kernradius" für Mg führen würde, kann geschlossen werden, daß eine Polarisation des Kernes für den Effekt der anomalen Streuung nicht wesentlich ist.

Um daher bei diesem Problem weiterzukommen, ist der naheliegendste Schritt der, die Streuung für den in § 4 angegebenen Potentialverlauf streng durchzurechnen, wie dies bereits in einer in der Zeitschrift für Physik im Druck befindlichen Mitteilung von Herrn E. Guth und dem Verfasser vorgeschlagen wurde.

Anhang. Anhangsweise mögen noch kurz einige Bemerkungen zu den Arbeiten von Banerji, Møller und Massey, die sich mit dem hier behandelten Problem beschäftigen und ebenfalls die Bornsche Methode verwenden, Platz finden.

1. Was die Arbeit von Banerji* angeht, so können wir uns sehr kurz fassen, da die Banerjische Arbeit sich nur mit dem Fall $n = 2$ befaßt und zum gleichen Resultat gelangt wie wir, nämlich zu unserer Formel (9). Wie aber das Mottsche Kriterium zeigt, ist diese Formel unzureichend und daher erübrigt sich eine Diskussion des Banerjischen Vergleichs von (9) mit den Messungen.

2. In der Møllerschen Arbeit** wird im wesentlichen derselbe Potentialverlauf zugrunde gelegt wie in § 4 mit dem Unterschied, daß bei Møller noch ein sehr großes konstantes Potential auftritt. Da Møller seine Betrachtungen im wesentlichen für Al durchführt, für welches Element jedoch nach § 5 vorliegender Mitteilung die theoretische Abhängigkeit von $v \sin \Theta/2$ nach den bisherigen Experimenten gar nicht vorhanden ist, würde sich eigentlich eine weitere Diskussion erübrigen. Es sei jedoch noch aufgeklärt, wieso Møller zu seinem etwas absonderlichen Potentialverlauf kommt. Geht man nämlich von der Formel (12) vorliegender Mitteilung aus, für deren Ableitung also vorausgesetzt ist, daß das konstante Potential gleich Null angenommen werden kann, so zeigt Fig. 4 für Mg (übrigens ebenso Fig. 5 für Al), daß zu einem Werte von $v \sin \Theta/2 = 1 \cdot 10^9$ ein Ordinatenwert ungefähr 0,85 gehört. Man erhält also nach Formel (12) die Gleichung $\cos^2 (1{,}65 \cdot 10^{13}\, \varrho_0) = \sqrt{0{,}85} = \pm 0{,}92$. Nimmt man das positive Vorzeichen der Quadratwurzel, so folgt daraus ein Wert $\varrho_0 = 0{,}32 \cdot 10^{-13}$, wie er auch in § 5 vorliegender Mitteilung angegeben wurde. Nimmt man

* A. C. Banerji, Phil. Mag. (7) **9**, 273, 1930.
** Chr. Møller, ZS. f. Phys. **62**, 54, 1930.

jedoch das negative Vorzeichen der Quadratwurzel, so folgt ein ϱ_0-Wert $\varrho_0 = 2{,}17 \cdot 10^{-13}$, also der von Møller angegebene Wert. Trägt man die zu diesem Wert gehörige Streukurve auf, so sieht man, daß sofort ein rapider Abfall zu einem Minimum erfolgt, der nur dadurch repariert werden kann, daß man den Streueffekt eines konstanten, und zwar sehr großen Potentials überlagert, wie dies auch Møller getan hat. Doch ist klar, daß ein solcher Potentialverlauf gänzlich unrichtig ist.

3. Was nun zuletzt die Arbeit von Massey* anlangt, so wird im folgenden bewiesen werden, daß mit seinem Kunstgriff der Konvergenzerzeugung für den Fall $n = 4$ gar keine unternormale, sondern stets eine *übernormale* Streuung herauskommen würde. Massey geht von unserer allgemeinen Formel (7) aus und setzt für den Potentialverlauf wie in § 5 vorliegender Mitteilung den Ausdruck (13) an. Da jedoch, wie bereits erwähnt, der zweite Term von (13) zu einem divergenten Integral führt, glaubt Massey den angestifteten Schaden dadurch wieder gut machen zu können, daß er statt (13) ansetzt:

$$V = \frac{2e^2Z}{r} - \frac{a_4 e^2}{r^2(r^2 - l^2)}\text{**},$$

zu diesem Potential die Streuformel berechnet und dann zu $\lim l \to 0$ übergeht. Führt man nun die Rechnung durch, indem man mit diesem Potentialverlauf in (7) eingeht, so liefert der zweite Term den Beitrag

$$+ \frac{e^{ikr}}{r} \frac{k^2}{Ed} a_4 e^2 \int_0^\infty \frac{\sin d\varrho}{\varrho(\varrho^2 - l^2)} d\varrho$$

$$= + \frac{e^{ikr}}{r} \frac{k^2}{Ed} a_4 e^2 \cdot \frac{\pi}{2l^2} [\cos(dl) - 1]\text{***},$$

was für $\lim l \to 0$ in

$$- \frac{e^{ikr}}{r} \frac{k^2}{Ed} a_4 e^2 \frac{\pi d^2}{4}$$

---

* H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 671, 1930.

** Herr Dr. E. Guth machte mich darauf aufmerksam, daß aus diesem Potentialansatz durch Differentiation die Maxwellsche Formel für die Kraft auf eine geladene polarisierbare Kugel resultiert, wenn l mit dem Radius der Kugel identifiziert wird und a_4 gleich der doppelten dritten Potenz des Kugelradius gesetzt wird.

*** D. Bierens de Haan, Nouvelles Tables d'Intégrales définies, Leide 1867, S. 252. Das unrichtige Masseysche Vorzeichen kommt durch seinen unkorrekten Übergang ins Komplexe hinein.

übergeht. Dies ergibt die Streuformel

$$\left|\frac{\psi_P}{\psi_R}\right|^2 = \left(1 + \frac{\pi a_4 d^3}{8Z}\right)^2,$$

die immer übernormale Streuung ergibt, da $\Theta/2$ auf das Intervall Null bis $\pi/2$ beschränkt ist und a_4 eine wesentlich positive Größe ist. Die von Massey gezogenen numerischen Folgerungen sind daher a fortiori unrichtig.

Anmerkung bei der Korrektur. In einer inzwischen in der ZS. f. Phys. **66**, 513, 1930 erschienenen Arbeit gelangt auch Herr Møller zu der Schlußfolgerung, daß die Bornsche Stoßmethode für das Problem der Streuung von α-Teilchen ihre Gültigkeit verliert. Allerdings gewinnt Herr Møller dieses Resultat in äußerst umständlicher Weise durch explizite Ausrechnung der zweiten Näherung des Bornschen Verfahrens. Sein schließliches Kriterium, daß $\frac{8\pi Z e^2}{h v}\frac{1}{4}\ln 4 k^2 R^2 \ll 1$ sein müsse, wenn die Beschränkung auf die erste Näherung bei einem reinen Coulombfeld zulässig sein solle, ist offenbar mit dem von uns in § 3 durch Spezialisierung des Mottschen Kriteriums für ein reines Coulombfeld erhaltenen Kriterium $\frac{8\pi Z e^2}{h v}\frac{1}{4}\ln\left(1 + \frac{4k^2}{c^2}\right) \ll 1$ identisch, da innerhalb des ln 1 gestrichen werden kann.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

Über das Absorptionsspektrum von gelöstem Quecksilber.

Von **H. Reichardt** und **K. F. Bonhoeffer** in Frankfurt a. M.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1930.)

Beim Lösen von Quecksilber in verschiedenen Lösungsmitteln wie Wasser, Methylalkohol und Hexan treten in der Nähe der Linie 2537 Å zwei Absorptionsstreifen auf. Ihre gegenseitige Entfernung nimmt in der oben angeführten Reihenfolge ab. Sie nähern sich einander, wenn man die Dichte der Flüssigkeit durch Temperatursteigerung verringert. Die Streifen werden als Aufspaltung der Linie 2537 Å im elektrischen Felde der Lösungsmittelmoleküle gedeutet. Die Löslichkeit des Quecksilbers in den Flüssigkeiten nimmt von Wasser über Methylalkohol zu Hexan zu. Ein Absorptionsanstieg bei 2200 Å in der wässerigen Lösung wird versuchsweise auf Ionisation des gelösten Quecksilberatoms zurückgeführt.

Einleitung. Um Absorptionsspektren von Lösungen* an einem möglichst einfachen Falle zu studieren, haben wir versucht, Lösungen freier Atome, deren Spektrum im Gaszustand bekannt ist, in einem lichtdurchlässigen Medium herzustellen. Wir fanden, daß sich Quecksilber in hinreichenden Mengen in Wasser, Alkohol und Kohlenwasserstoffen löst. Die Ergebnisse unserer Versuche seien hier mitgeteilt.

Versuchsapparatur. Als Lichtquelle diente eine Wasserstoffentladung nach Bay und Steiner**, als Absorptionsgefäß ein Quarzrohr mit aufgeschmolzenen planparallelen Fenstern. Der Spektrograph war ein kleiner Quarzspektrograph von Steinheil.

Da es sich zeigte, daß beim Erwärmen von Quecksilber mit Wasser bis 100° C keine Absorption bei Schichtdicken von einigen Zentimetern eintrat, gingen wir zunächst zu überhitzten Flüssigkeiten über. Die Apparatur wurde so konstruiert, daß man die Flüssigkeit bis über den kritischen Punkt erhitzen konnte. Versuche, starkwandige Quarzgefäße oder ein Metallrohr mit Quarzfenstern zu verwenden, verliefen unbefriedigend. Im ersten Falle hätte die lichte Weite so klein gewählt werden müssen, daß die Lichtdurchlässigkeit ungenügend geworden wäre, im zweiten Falle war eine gute Dichtung zwischen Quarzfenster und Metall bei den hohen Temperaturen nicht zu erzielen, außerdem verunreinigten sich bei Verwendung von Metallteilen und Dichtungen die Lösungsmittel und wurden für ultraviolettes Licht undurchlässig. Daher wurde ein weites Quarz-

* Vgl. z. B. Arbeiten von V. Henri, G. Scheibe, K. L. Wolf u. a., Literaturangabe bei H. Ley, Handb. d. Phys. XXI, Kap. 1 u. 2.

** Z. Bay u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **45**, 337, 1927.

rohr verwandt; um dieses vor dem Zerspringen zu bewahren, wurde von außen ein dem jeweiligen Dampfdruck der Flüssigkeit entsprechender Druck durch komprimierte Luft erzeugt. Zu diesem Zwecke wurde das Quarzrohr in einer mit Fenstern versehenen Druckbombe heizbar angebracht. Über die Teile im einzelnen ist folgendes zu sagen (siehe Fig. 1):

Das Quarzrohr Q war 70 mm lang, der äußere Durchmesser betrug 20 mm, der innere 16 mm, als Fenster waren zwei planparallele 3 mm starke Platten von 25 mm Durchmesser aufgeschmolzen. Es hatte außerdem noch ein Ansatzrohr zum Einfüllen der Flüssigkeiten, das dann abgeschmolzen wurde. Solche Quarzrohre hielten einen äußeren Überdruck von 20 Atm. leicht aus, während ein innerer Überdruck von nur wenigen

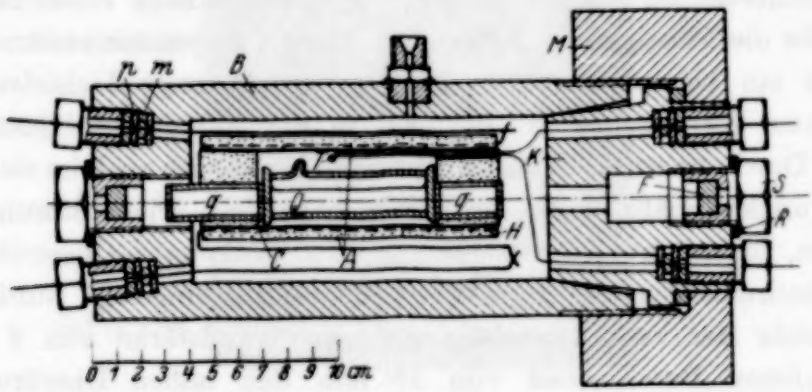


Fig. 1.

Atmosphären die Fenster absprengte. Bei den Versuchen wurde deshalb stets dafür gesorgt, daß der äußere Gasdruck 10 bis 15 Atm. höher lag als der Dampfdruck der Flüssigkeit.

Die Bombe B bestand aus einem ausgebohrten Rundeisenstück; es folgen einige Maße: Höhe 220 mm, äußerer Durchmesser 100 mm, lichte Weite der Bohrung 70 mm, Wandstärke des Bodens 40 mm. Der Boden hatte drei Durchbohrungen, eine mittlere von 20 mm Durchmesser zur Aufnahme des Fensters und zwei seitliche für die Durchführung des Heizstromes. Auf der anderen Seite war die Bombe durch ein konisches Stück K verschließbar. Dieses wurde in eine konische Aussparung in der Bombe mittels einer Überwurfmutter M gepreßt, und zwar wurde die Dichtung dadurch erreicht, daß der Kegelwinkel an der Bombe (10°) größer als am Verschlußstück (7°) gewählt wurde*. Das Verschlußstück hatte ebenfalls drei Durchbohrungen, wieder eine mittlere für das Fenster und zwei seitliche zur Aufnahme der beiden Schenkel eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements. Die druckfesten und isolierten Durchführungen wurden ebenfalls

* F. Haber u. R. Le Rossignol, ZS. f. Elektrochem. **19**, 57, 1913.

nach Haber-Le Rossignol hergestellt: Die Drähte waren in Messingscheiben *m* von 8 mm Durchmesser und 3 mm Dicke eingelötet, und diese Messingscheiben wurden dann mit Vulkanfiberplatten *p* gegen die Bombe abgedichtet.

Die Fenster *F* waren 8 mm starke planparallele Quarzplatten von 13 mm Durchmesser. Sie waren in zwei durchbohrte Messingverschlußstücke *S* mit Siegellack eingekittet, die ihrerseits in die Bombe eingeschraubt werden konnten und mit Bleiringen *R* gedichtet wurden.

Die Apparatur war bei Prüfung auf 200 Atmosphären dicht.

Der Ofen bestand aus einem 120 mm langen, 1 mm starken Kupferrohr *H* mit Chromnickelbandwicklung *C* und Asbesthülle *A*. Er konnte in der Bombenachse justiert werden. Wenn man nach Zusammensetzen der Bombe die Flüssigkeit auf eine bestimmte Temperatur erwärmt hatte, so wurde ein bei gewöhnlicher Temperatur justierter Lichtstrahl stets infolge von Wärmeschlieren, die sich in der Flüssigkeit bildeten, abgelenkt: Durch die starke Wärmeableitung bildeten sich auch im stationären Zustand ungleichmäßig temperierte Schichten aus. Diese Störung wurde vermieden, indem zur Wärmeisolierung zwei evakuierte Quarzröhrchen *q* mit aufgeschmolzenen Fenstern in die Rohrenden eingefügt wurden. Sie hielten trotz der verhältnismäßig geringen Wandstärke von 2 mm bei einem äußeren Durchmesser von 15 mm den hohen Überdruck von 100 Atm. aus.

Die Bombe war auf einer Schüttelmaschine montiert damit die Flüssigkeit zur Beschleunigung des Lösungsvorgangs bewegt werden konnte. Außerdem wurde die Bombe durch überfließendes Wasser gekühlt. Die Temperaturmessung der Flüssigkeit mit dem Kupfer-Konstantan-Thermoelement *T* war auf 2 bis 3° genau, wie sich unter anderem aus Vergleich mit der kritischen Temperatur von Hexan ergab.

Die Versuche. Bei der Wahl der Lösungsmittel ist man dadurch beschränkt, daß die meisten im ultravioletten Gebiet absorbieren. Wir untersuchten daher in der Hauptsache Wasser, Methylalkohol und Hexan. Methanol „Merck pro anal." ließ sich ohne weiteres verwenden, während das Kahlbaumsche Präparat von 2750 Å an Absorptionsstreifen zeigte; diese Verunreinigungen vermutlich aromatischer Natur ließen sich durch Destillation nicht entfernen. Hexan aus „Petroleum, Kahlbaum" wurde in der üblichen Weise* gereinigt.

Beim Erwärmen von Wasser mit einem Tropfen Quecksilber traten bei ungefähr 120° C zwei Absorptionsstreifen in der Nähe der Linie 2537 Å

* G. Scheibe, Ber. d. D. Chem. Ges. **57**, 1335, 1924.

auf. Sie waren ungefähr 50 Å breit, ihre Maxima lagen bei 2600 und 2520 Å, und sie gehörten zweifellos dem gelösten Quecksilberatom an. Die Absorption verstärkte sich mit steigender Temperatur, so daß schließlich das Minimum überdeckt wurde und ein breiter Streifen entstand. Andererseits verschwand die Absorption wieder unter 120° in reproduzierbarer Weise. Das Lösungsgleichgewicht stellte sich beim Schütteln in ungefähr einer viertel Stunde ein.

Unsere Vermutung, daß die Löslichkeit des Quecksilbers ähnlich der eines schweren Edelgases ist, wurde durch diese Versuche insofern be-

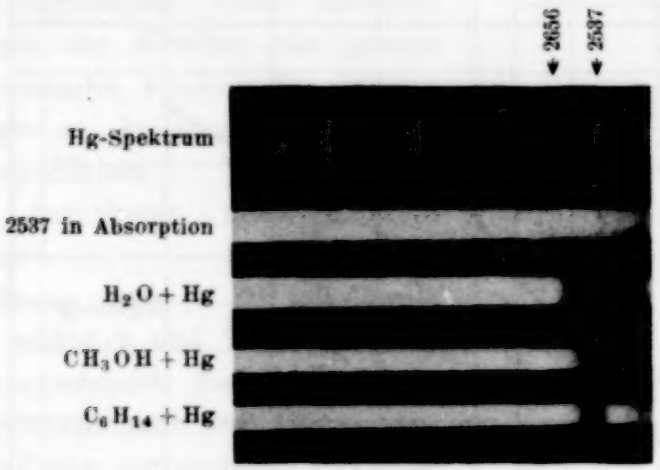


Fig. 2.

stätigt, als eine solche Absorption nach allgemeinen Erfahrungen etwa einem Partialdruck von 0,1 mm wohl entsprechen konnte.

Im kurzwelligen Ultraviolett, bei ungefähr 2270 Å, trat in der Lösung gegenüber reinem Wasser ein deutlicher Absorptionsanstieg auf. Ein erneuter Abfall ließ sich nicht nachweisen, da die Eigenabsorption des Wassers zu stark wurde.

Bei Methylalkohol und Hexan zeigte sich qualitativ dasselbe Bild: auch bei ihnen traten in der Nähe von 2537 Å zwei Absorptionsstreifen auf (siehe Fig. 2).

In Methylalkohol erschienen sie zuerst bei 50° entsprechend einer größeren Löslichkeit des Quecksilbers. Auch das Aussehen der Streifen war verändert: Sie waren schmaler und die Maxima lagen bei 2570 und 2530 Å, hatten sich also der Linie 2537 Å genähert.

Bei Hexan erschienen die Streifen bereits bei Zimmertemperatur. Sie waren noch schmaler und lagen beide von 2537 Å aus nach Rot, nämlich bei 2570 und 2545 Å.

Die Einzelheiten kann man aus den Photometerkurven ersehen. Sie wurden mit einem Mikrophotometer mit lichtelektrischer Zelle und visueller

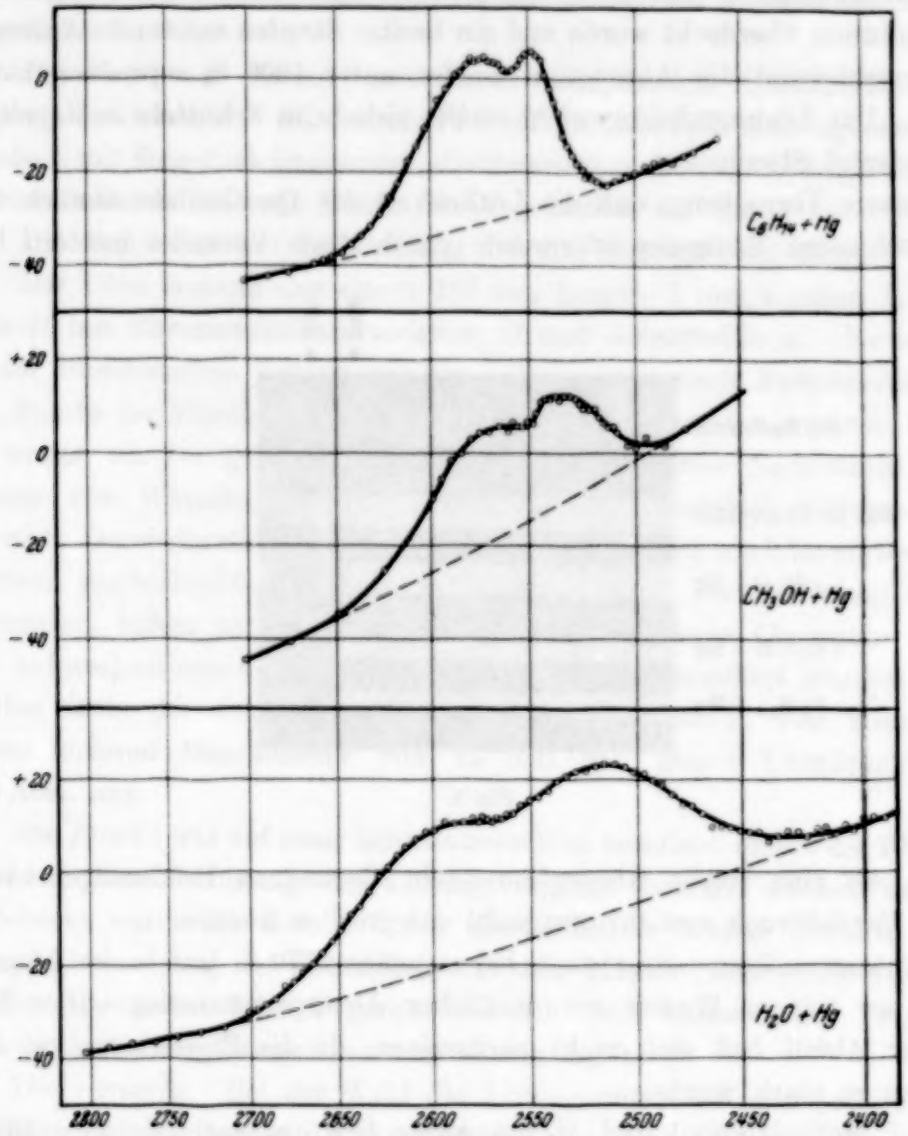


Fig. 3.

Elektrometerablesung erhalten* und geben die Intensitätsverhältnisse in qualitativer Weise wieder (siehe Fig. 3).

Der Einfluß der Dichteänderung wurde bei Methylalkohol und Hexan durch Erhöhung der Temperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in einem Schema dargestellt (siehe Fig. 4); die senkrechten Striche geben die Lage der Maxima an. Methylalkohol wurde bei 65° mit Quecksilber gesättigt,

* Herrn Prof. Meissner danken wir für die freundliche Überlassung des Instrumentes.

die Lösung in das Quarzrohr eingeschmolzen und bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Mit steigender Temperatur näherten sich die Absorptionsmaxima, so daß bei 200°, also bei einem Dichteabfall auf 70% von Zimmertemperatur aus gerechnet, nur noch ein Maximum bei ungefähr 2537 Å zu erkennen war mit einem steilen Abfall der Absorption nach Ultraviolett und einem langsamen nach Rot. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 228°, wo die Dichte von Zimmertemperatur ab auf 55% gesunken ist, veränderte das Maximum seine Lage nicht mehr; auch die Unsymmetrie der Verbreiterung blieb bestehen, während der Streifen im ganzen noch schmaler wurde. Bei höherer Temperatur konnten wegen der unvermeidlichen Wärmeschlieren keine Aufnahmen mehr gemacht werden.

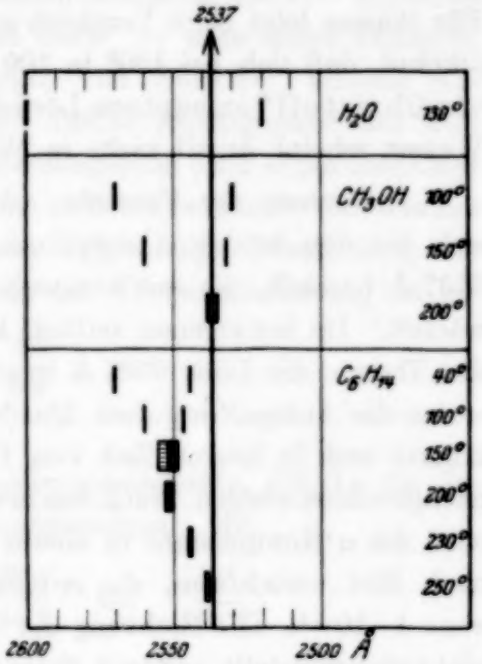


Fig. 4.

Hexan wurde bei 30° mit Quecksilber gesättigt und in der gleichen Weise untersucht. Auch hier rückten die Absorptionsstreifen zusammen, bei 150° war nur noch ein Maximum bei 2550 Å zu erkennen mit derselben unsymmetrischen Verbreiterung. Der Dichteabfall betrug, wieder auf Zimmertemperatur bezogen, 20% gegenüber 30% beim Methylalkohol. Bis 200° (Absinken der Dichte auf 65%) verschob sich das Maximum nach Rot, über 200° wanderte es wieder nach Ultraviolett. Der Wendepunkt der Verschiebung lag bei 2552 Å. Bei 230°, 5° unter dem kritischen Punkt (Dichteabfall auf 50%) lag das Maximum wieder bei 2545 Å. Im Hexandampf bei 250°, entsprechend einem Fremdgasdruck von ungefähr 30 Atm. und einem Dichteabfall auf 35%, war das Maximum der Absorption gegenüber der Flüssigkeit noch weiter nach Ultraviolett verschoben und lag bei 2538 bis 2540 Å. Die stärkere Verbreitung nach Rot war wieder deutlich ausgeprägt. Hier sowohl wie auch bei Methylalkohol betrug der Quecksilberpartialdruck einige Zehntel Millimeter und blieb während der Temperaturänderung praktisch konstant.

Die Größe der Löslichkeit nahm vom Wasser über Methylalkohol zum Hexan zu; ungefähr gleich starke Absorption lag bei Wasser von 120°,

Methylalkohol von 50° und Hexan von 25° vor. Die verhältnismäßig starke Löslichkeit bei Hexan und Methylalkohol ermöglichte es, die gelöste Quecksilbermenge gravimetrisch zu bestimmen. Dazu wurde die Lösung mit einem Goldblech in einer Stöpselflasche geschüttelt, bis alles Quecksilber als Amalgam niedergeschlagen war. Unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln gelang es, die gelöste Quecksilbermenge auf $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ mg zu bestimmen: Im Mittel lösten 100 cm³ Methylalkohol bei 63° 0,36 mg, bei 40° 0,06 mg, 100 cm³ Hexan bei 63° 1,03 mg, bei 40° 0,27 mg Quecksilber. Für Wasser folgt beim Vergleich mit der Absorption in Hexan und Methylalkohol, daß sich bei 120° in 100 cm³ etwa 0,1 mg Quecksilber löst. Die von Christoff* angegebene Löslichkeit des Quecksilberdampfes in warmem Wasser scheint damit nicht in Widerspruch zu stehen.

Auswertung der Versuche. Aus den Versuchen geht hervor, daß es sich bei den beiden Absorptionsstreifen um eine Aufspaltung der Linie 2537 Å handelt, die mit steigender innerer Feldstärke der Lösungsmittel wächst. Im homogenen zeitlich konstanten elektrischen Felde wird nach der Theorie die Linie 2537 Å in eine σ- und π-Komponente aufgespalten, wobei die Aufspaltung dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Sie konnte erst in letzter Zeit von Hanle** und Schein*** experimentell nachgewiesen werden. Nach den neuesten Messungen von Brazdziunas**** wird die σ-Komponente in einem Felde von 100000 Volt/cm $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ Å nach Rot verschoben, die π-Komponente bei derselben Feldstärke um etwa $1 \cdot 10^{-4}$. Die Richtung der Verschiebung der π-Komponente konnte nicht sichergestellt werden; theoretisch läßt sich darüber nichts aussagen.

Ob die Verhältnisse des gewöhnlichen Starkeffekts in unserem Falle vorliegen, wo ein Atom unter dem Einfluß von zeitlich inkonstanten und räumlich inhomogenen intramolekularen Feldern steht, ist von vorn herein sehr zweifelhaft. Immerhin verlohnt es sich, zu versuchen, wieweit man mit dieser einfachsten Annahme kommt. Man hätte dann den stark verschobenen langwelligen Streifen der σ-Komponente und den kürzerwelligen der π-Komponente zuzuordnen. Dafür spricht das Verhältnis der Verschiebungen bei Wasser und Methylalkohol, welches 3,7 bis 4,9 beträgt, während aus den Angaben von Brazdziunas† ein Wert von ungefähr 5 folgt. Der langwellige Absorptionsstreifen ist beim Wasser

---

* ZS. f. physik. Chem. **63**, 346, 1908.
** W. Hanle, ZS. f. Phys. **35**, 346, 1926.
*** M. Schein, Helv. phys. Act. **2**, suppl. I, 70, 1929.
**** P. Brazdziunas, Ann. d. Phys. **6**, 739, 1930.
† P. Brazdziunas, l. c.

60 Å von der Linie 2537 Å entfernt. Daraus berechnet man unter Zugrundelegung eines quadratischen Starkeffekts eine mittlere wirksame Feldstärke von 33 Millionen Volt/cm. Diese Zahl stimmt gut mit einer Angabe von Herzfeld* überein, der aus der Verbreiterung von Erdmetallinien in wässeriger Lösung auf eine Feldstärke von 50 Millionen Volt/cm schließt. Trotz dieser Übereinstimmung muß aber betont werden, daß die Grundlagen für diese Berechnungsweise nicht erfüllt sind, da die Änderungen des Feldes über die Strecke von einer Moleküldimension hin von derselben Größenordnung wie die Feldstärken selbst sind. Es wäre daher richtiger, die Theorie des inhomogenen Starkeffekts von Stern** unserer Abschätzung zugrunde zu legen, welche eine lineare Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke ergibt. In Ermangelung aller experimenteller Daten über den inhomogenen Starkeffekt ist aber bei bekannter elektrischer Inhomogenität nur eine ganz rohe überschlagsmäßige Berechnung der Aufspaltung möglich: Die Größenordnung der Frequenzänderung ist gegeben durch

$$\Delta \nu = \frac{Q \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x}}{h}.$$

Q ist von der Größenordnung eines Quadrupolmoments, $\partial \mathfrak{E}/\partial x$ die Inhomogenität, h das Plancksche Wirkungsquantum. Mit

$$Q = 10^{-26}, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = \frac{10^{7}}{10^{-8}} \quad \text{bis} \quad \frac{10^{6}}{10^{-8}}$$

wird $\Delta \nu = 10^{15}$ bis 10^{14}, $\Delta \lambda = 1000$ bis 100 Å, also eher größer als die beobachtete Aufspaltung.

Auf alle Fälle aber glauben wir, daß die Aufspaltung durch die elektrischen Felder der Lösungsmittelmoleküle verursacht wird.

Die Stärke der intramolekularen Felder nimmt mit sinkender Dichte ab, infolgedessen geht auch die Aufspaltung zurück, wie die Untersuchungen an Methylalkohol und Hexan zeigen (siehe S. 783).

Neben diesen elektrischen Einflüssen läßt sich aber noch ein anderer Effekt nachweisen, wie sich besonders deutlich bei Hexan zeigt. Das auf S. 785 angegebene Schema läßt sofort die Vermutung aufkommen, daß wir es mit der Überlagerung von zwei Effekten zu tun haben. Dieser zweite Effekt ist ganz analog zu dem, welchen bereits Füchtbauer***, Olden-

* K. F. Herzfeld, Phys. ZS. **22**, 544, 1921.

** O. Stern, ebenda **23**, 476, 1922.

*** Chr. Füchtbauer, G. Joos, O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

berg* und Minkowski** beschrieben haben. Ihre Versuche beziehen sich auf den Einfluß von Fremdgasen höherer Dichte. Die dort beobachtete unsymmetrische Verbreiterung und Rotverschiebung von Spektrallinien ist sicher nicht auf den Einfluß von Starkeffekten zurückzuführen, wie sich aus diesen Arbeiten im einzelnen ergibt. Die Natur des Effekts ist noch nicht völlig geklärt; es zeigt sich aber empirisch ein Zusammenhang zwischen der Größe dieses Effekts und der Masse der störenden Moleküle. Es ist sehr befriedigend, daß in unserem Falle gerade beim Hexanmolekül dieser Effekt so deutlich wird, da es sich einerseits durch eine besonders große Masse auszeichnet und andererseits ein verschwindendes elektrisches Moment besitzt. Unsere Versuche oberhalb des kritischen Punktes stellen auch experimentell eine Verbindung zu den Versuchsbedingungen von Füchtbauer her, und unsere Beobachtung: eine rotverschobene nach Violett steiler abfallende Absorptionslinie entspricht genau dem, was man nach seinen Ergebnissen hätte erwarten sollen. Diese Rotverschiebung ist im Hexan so groß, daß die bei höheren Dichten einsetzende Aufspaltung zu zwei Komponenten führt, von denen auch die violette auf der langwelligen Seite von 2537 Å liegt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Wasser und Methylalkohol.

Die Ursache dieser Rotverschiebung wird von Minkowski im Anschluß an Oldenberg auf eine Mitwirkung von energieliefernden Stößen während des Absorptionsprozesses zurückgeführt. Nach dieser Auffassung würden während des Lichtabsorptionsaktes die Lösungsmittelmoleküle, die mit dem Quecksilberatom in Wechselwirkung treten, einen Bruchteil ihrer kinetischen Energie zur Anregung zur Verfügung stellen.

Die Verwaschenheit der Absorptionsstreifen kann verschiedene Ursachen haben. Die schwankenden Werte der elektrischen Feldstärke einerseits und die kinetische Energie andererseits würden zur Erklärung vollkommen ausreichen. Wir haben besonders darauf geachtet, ob etwa eine Struktur innerhalb der Absorptionsstreifen erkennbar ist, wie sie Oldenberg bei seinen Quecksilber-Edelgasverbindungen gefunden hat. Wir haben keine solche beobachten können, sind aber trotzdem der Ansicht, daß ein Quecksilberatom mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen etwas Ähnliches darstellt, wie die Oldenbergschen Moleküle. Da innerhalb einer Flüssigkeit praktisch keine freien Moleküle vorkommen, sondern alle durch van der Waalssche Kräfte aneinandergebunden sind, sind stets mehr oder weniger scharf gequantelte Zustände zu erwarten, die Anlaß

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928; **51**, 605, 1928; **55**, 1, 1929
** R. Minkowski, ebenda **55**, 16, 1929.

zu Struktur geben können und auf welche dann die einfache Franck-Condonsche Theorie der Bandenintensitäten anzuwenden wäre.

Die obigen Ausführungen über den Starkeffekt werden durch die Auffassung, daß das Absorptionsspektrum ein Molekülspektrum darstellt, nicht berührt.

Wir hatten anfangs aus den Aufnahmen bei Wasser vermutet, daß es sich bei den beiden Absorptionsstreifen um die nach Ultraviolett verschobenen verbreiterten Linien 2656 Å (verboten) und 2537 Å handele*. Wie oben gezeigt, ist diese Deutung nicht richtig; es fragt sich nun, wodurch der kurzwellige Absorptionsanstieg bei 2270 Å hervorgerufen wird, den wir früher der dritten Komponente des Tripletts, der verbotenen Linie 2270 Å zuordneten. Eine mögliche Erklärung scheint uns in dem Prozeß $Hg + h\nu \rightarrow Hg^+ +$ Elektron zu liegen**. Es ist $h\nu = I - E - H$. Dabei bedeutet I die Ionisationsspannung des Quecksilbers, E die Hydratationswärme des Elektrons und H die Hydratationswärme des Quecksilberions, soweit sie auf der Verschiebungspolarisation der Wassermoleküle beruhen. Die Hydratationswärme des Quecksilberatoms soll hier vernachlässigt werden, wie überhaupt die Berechnung von $h\nu$ nur näherungsweise durchgeführt werden kann. I ist gleich 239 kcal***, E nach Pauling**** 86 kcal, die Hydratationswärme des Quecksilberions wurde gleich der des Silberions gesetzt. Diese beträgt ungefähr 100 kcal†. Davon mögen 10% auf der Verschiebungspolarisation beruhen. Man erhält dann

$$h\nu = 239 - 86 - 10 = 143 \text{ kcal}.$$

Das entspricht einer Wellenlänge von 2000 Å. Trotz dieser Differenz mit dem experimentellen Wert scheint uns bei der Unsicherheit der Daten die obige Deutung möglich, daß bei 2270 Å die Ionisation des gelösten Quecksilberatoms einsetzt.

Die Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem begonnen und im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M. beendet. Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Gewährung von Mitteln und für ein Forschungsstipendium zu großem Dank verpflichtet.

* Die Naturwissensch. **17**, 933, 1929.

** Auf diese Möglichkeit hat uns zuerst Herr Prof. Haber hingewiesen.

*** E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 288, 1929.

**** L. Pauling, Phys. Rev. **34**, 945, 1929.

† T. J. Webb, Journ. of the Amer. Soc. **48**, 2600, 1926.

Über die Empfindlichkeit photographischer Platten im Gebiete ultraweicher Röntgenstrahlen bis Ultraviolett.

Von **Martin Söderman** in Uppsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

Durch gleichzeitige Aufnahmen eines Spektrogramms auf zwei verschiedenen Platten sind die Empfindlichkeiten dieser miteinander verglichen worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Schumannplatten für das untersuchte Gebiet (50 bis 500 Å) die übrigen vorkommenden Platten an Empfindlichkeit bedeutend übertreffen.

Bekanntlich sind gewöhnliche photographische Platten für Wellenlängen unterhalb 1800 Å sehr wenig empfindlich. Um weiter vordringen zu können, benutzt man meistens Schumannplatten, die für das ganze ultraviolette Gebiet sehr gut geeignet sind. Andererseits sind gewöhnliche Platten in dem Röntgengebiet wieder vorzuziehen, da sie leichter zu handhaben sind als die Schumannplatten und außerdem bessere Resultate geben als diese. Der Zweck dieser Arbeit, welche mir von Herrn Professor Dr. Siegbahn vorgeschlagen wurde, war eben die Empfindlichkeit der Platten im Zwischengebiet 50 bis 500 Å zu untersuchen. Für die Aufnahmen ist der von Siegbahn-Magnusson beschriebene Plangitterspektrograph* benutzt worden, der mit einer Funkenstrecke mit Aluminiumelektroden im Hochvakuum versehen war, eine Anordnung, die später veröffentlicht werden wird. Zwei von den im hiesigen Institut hergestellten Gittern sind benutzt worden, nämlich Nr. 40 (600 : 1 mm) und Nr. 55 (1800 : 3 mm). Da bei dieser Untersuchung nur das Empfindlichkeitsverhalten verschiedener photographischer Platten studiert werden sollte, sind keine speziellen Anordnungen getroffen worden, um die Linien scharf zu bekommen, sondern die Spaltöffnungen sind breit gewesen (0,05 bis 0,1 mm) und die Einfallswinkel ziemlich groß (3°), was einen beträchtlichen Intensitätsgewinn bedeutet.

Um das Resultat der Vergleichung verschiedener Platten möglichst zuverlässig zu machen, ist folgendes Verfahren benutzt worden. In den Plattenhalter wurde eine Platte von gewöhnlicher Größe und vor diese ein schmaler Streifen einer anderen Plattensorte so eingesetzt, daß etwa die Hälfte jeder Linie auf die eine und der übrige Teil auf die andere Platte exponiert wurde. Da die Intensität über die ganze Länge der Linien gleichmäßig verteilt ist, kann man einfach durch Vergleichung der beiden gleich-

* M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 435, 1930.

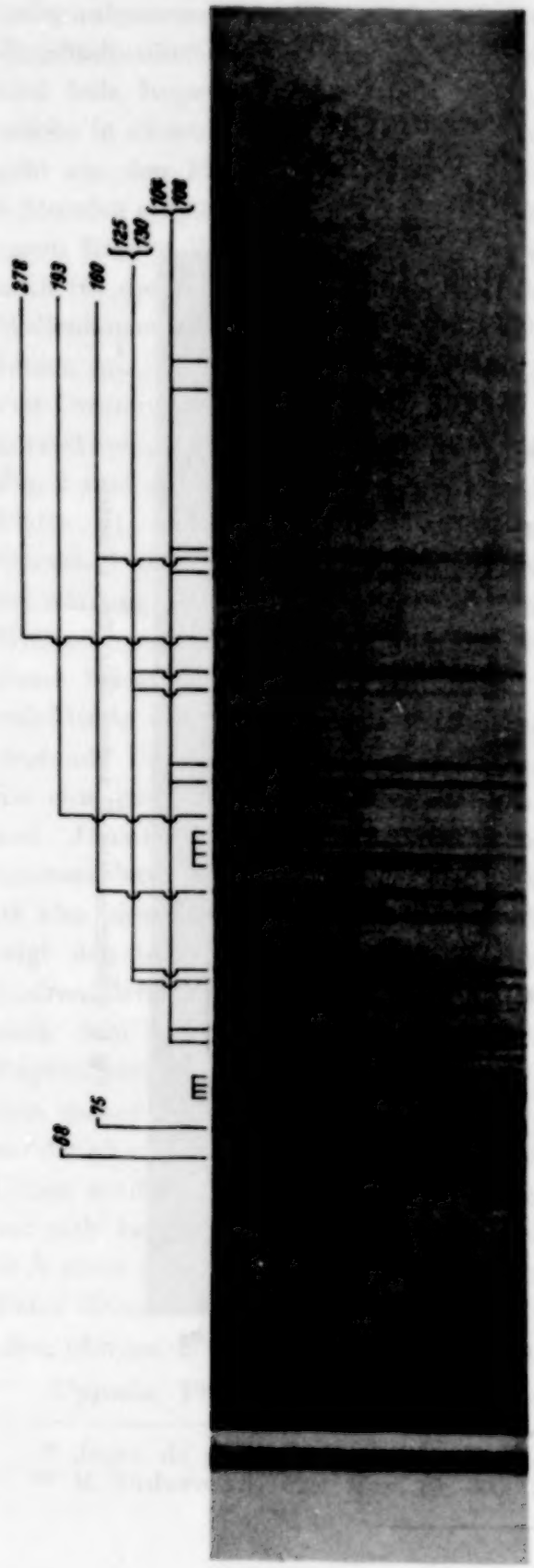


Fig. 1. Funkenspektrum von Aluminium (dreimal vergrößert), (Imperial-Eclipseplatte), Exp. 3 Stunden.

Fig. 2. I Andressplatte, II Kontrastplatte (Agfa Phototechn. Pl. A); Exp. 5 Stunden.

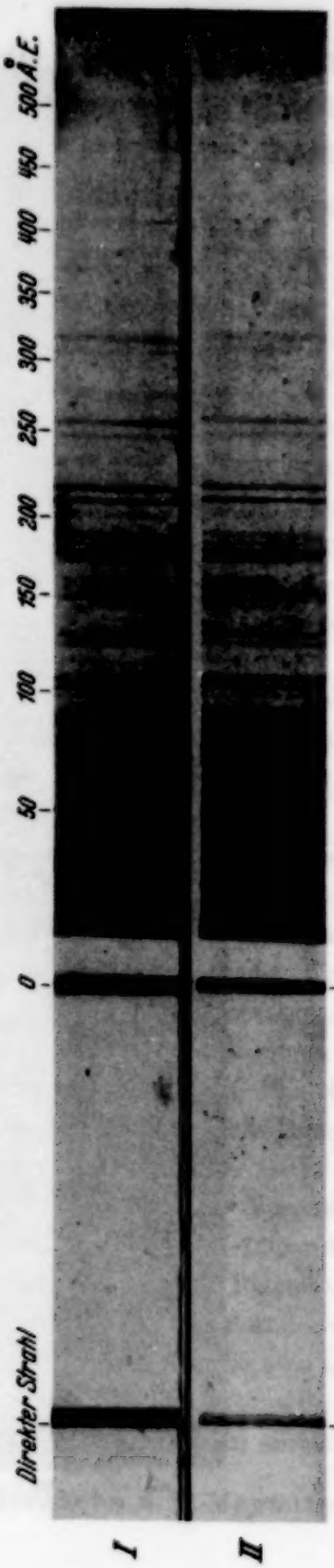


Fig. 3. I Ölsensibilisierte Platte, II Andresaplatte; Exp. 3 Stunden.

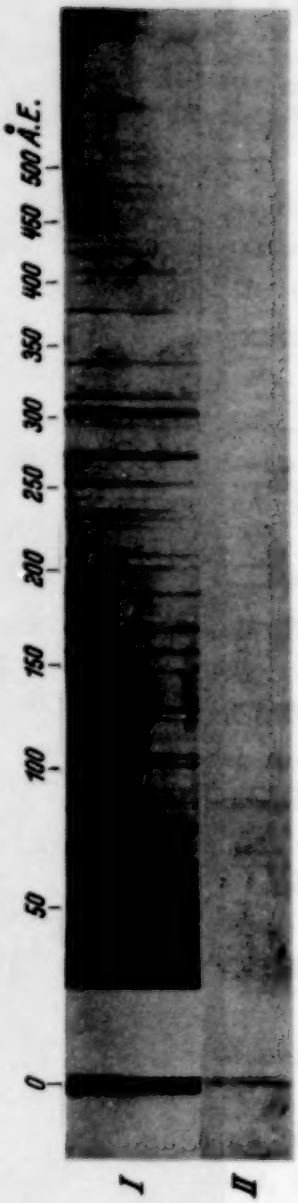


Fig. 4. I Schumannplatte, II Andresaplatte; Exp. 1 Stunde.

zeitig aufgenommenen Platten eine sehr gute Vorstellung von ihrer relativen Empfindlichkeit bekommen. Als Vergleichsplatten bei dieser Untersuchung sind teils Imperial-Eclipse-, teils Agfa-Andresa-Platten benutzt worden, welche in diesem Gebiet dieselbe Empfindlichkeit aufweisen. Das Resultat geht aus den Fig. 1 bis 4 hervor. Fig. 1 ist mit einer Eclipseplatte in 3 Stunden aufgenommen worden. Die Intensität der Linien nimmt deutlich gegen längere Wellenlängen ab, aber es ist bemerkenswert, daß die Platte noch für die Linie bei 278 Å empfindlich ist. Alle Linien im Gebiet von Wellenlängen größer als 278 Å gehören höheren Ordnungen von kurzwelligen Linien an. Die starke Al-Gruppe 104 bis 108 Å tritt wie ersichtlich in vier Ordnungen auf; die Gruppe 125 bis 130 in zwei Ordnungen usw. Die kürzestwellige Funkenlinie in dieser Aufnahme liegt bei etwa 50 Å. In Fig. 2 sind eine Andresaplatte und eine Kontrastplatte (Agfa Phototechn. Platte A) welche gleichzeitig aufgenommen wurden, dargestellt. Die Intensität der Linien ist bei der Andresaplatte etwas besser, aber die Schwärzung des Hintergrundes gleichzeitig bedeutend stärker. In dem Wellenlängengebiet 50 bis 500 Å ist also der Unterschied der Empfindlichkeit dieser beiden Platten nicht sehr groß. Der direkte Strahl (*A*) und der reflektierte (*B*), in denen alle Wellenlängen vorkommen, weisen aber bedeutende Unterschiede auf. Gerade dasselbe tritt in der Fig. 3 hervor, die eine gewöhnliche Andresaplatte mit einer nach dem von Duclaux und Jeantet* angegebenen Ölsensibilisierungsverfahren behandelten Andresaplatte darstellt. Für das hier zu untersuchende Wellenlängengebiet ist also dies Verfahren praktisch ohne Bedeutung. Die Fig. 4 schließlich zeigt den bedeutenden Unterschied zwischen der Empfindlichkeit einer Andresaplatte und einer Schumannplatte. Diese ist im hiesigen Institut nach dem gewöhnlichen Schumannverfahren hergestellt worden. Die Expositionsdauer betrug nur eine Stunde, und doch treten viele Linien in dem ganzen Gebiet zwischen 50 und 500 Å deutlich hervor, während man auf der gleichzeitig aufgenommenen Andresaplatte nur wenige sehr schwache Linien entdecken kann. Bei einer früheren Arbeit im Röntgengebiet** hat sich herausgestellt, daß die Schumannplatten für Wellenlängen bei 50 Å etwa dieselben Resultate geben wie gewöhnliche Platten. Oberhalb dieser Grenze und im ganzen Ultraviolett sind aber die Schumannplatten allen übrigen bisher untersuchten bedeutend überlegen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1930.

* Journ. de phys. **2**, 156, 1921; Th. Lyman, Nature **112**, 202, 1923.
** M. Söderman, Phil. Mag. **10**, 600, 1930, Tafel IV.

Zur Theorie der Magnetisierungskurve von Einkristallen.

Von **N. S. Akulov**, zurzeit in Königsberg in Preußen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1930.)

Als Anwendungen der Theorie des Ferromagnetismus*, welche in dieser Zeitschrift dargestellt wurde, werden in der vorliegenden Arbeit die Magnetisierungskurven für die Symmetrieachsen des Kristalls ausgerechnet. Es ergibt sich quantitative Übereinstimmung mit den Messungen von Honda, Masumoto und Kaya. Die Abweichungen sind maximal 2%. In einer der folgenden Mitteilungen wird die Änderung des elektrischen Widerstandes und die Magnetostriktion als Funktion von J ausgerechnet werden.

Einleitung. Über zwei Arten des Magnetisierungsprozesses. Stellen wir uns einen ferromagnetischen Einkristall vor, den wir durch Umkehren der Richtung des äußeren Magnetfeldes ummagnetisieren wollen, ohne daß dabei das Magnetfeld rotiert.

Der Prozeß der Ummagnetisierung kann *a priori* auf zwei Arten ablaufen:

I. Der Magnetisierungsvektor des einzelnen magnetisierten Teilgebiets wird seine Richtung beibehalten, jedoch sein Absolutwert ändert sich von positiven Werten über Null zu negativen Werten**.

II. Der Magnetisierungsvektor wird sich relativ zu den Hauptachsen drehen, nicht aber seinen Absolutwert ändern.

---

* N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928 (Die magnetische Deformationsenergie des Gitters; Magnetostriktion); **54**, 582, 1929 (Die Erklärung des Vorhandenseins der Richtungen leichterer und schwererer Magnetisierung); **57**, 249, 1929 (Das magnetische Quadrupolmoment des Atoms; zur Theorie der Normalkomponente der Magnetisierung); **59**, 254, 1930 (Das Gesetz ferromagnetischer Anisotropie regulärer Kristalle); **64**, 559, 1930 (Beweis der Unmöglichkeit spontaner Magnetisierung); **64**, 817, 1930 (Zur Theorie der Remanenz, der Hysteresisverluste und des Barkhauseneffekts; über die Beeinflussung der Schrumpfprozesses durch Deformation des Gitters); **66**, 533, 1930 (Die Anwendungen der Theorie zur Berechnung der Eigenschaften des Polykristalls im Falle der Sättigung).

** Dieser Prozeß wird durch Umklappen der Spinmomente der Elektronen hervorgerufen. Der Prozeß wurde zum ersten Male bei einem Versuch, das Anisotropiegesetz zu verallgemeinern, eingeführt (s. Anm. * ZS. f. Phys. **59**, 254, 1930) und weiter in der Abhandlung ZS. f. Phys. **64**, 817, 1930 ausgearbeitet. Wie es scheint, gibt die Blochsche Theorie, die an Heisenberg anknüpft, die Möglichkeit, diesen Vorgang zu erklären.

Den ersten Prozeß nennen wir „Inversion" und werden ihn in folgender Weise bezeichnen:

$$J_R \to 0 \to J_{R'}. \tag{I}$$

Dabei ist J_R die Magnetisierung des Teilgebiets am Anfang und $J_{R'}$ am Ende des Prozesses. Den zweiten Prozeß nennen wir „Drehprozeß" und werden ihn weiter durch

$$J_R \not\to J_R \tag{II}$$

bezeichnen.

Es wurde gezeigt, daß die Erklärung der Ummagnetisierung mit ausschließlicher Hilfe des Drehprozesses, wie es in der Weissschen Theorie postuliert wird, zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt. Die Erscheinungen im Einkristall sind viel komplizierter. Es ergibt sich, daß beide obengenannten Ummagnetisierungsprozesse auftreten. Der Schrumpfprozeß spielt eine außerordentlich wichtige Rolle bei verschiedenen ferromagnetischen Erscheinungen (Barkhauseneffekt, Koerzitivkraft, Remanenz, Hysteresisverluste u. a. m.). Auch in dieser Mitteilung werden bei quantitativer Berechnung der Magnetisierungskurve beide Prozesse benutzt.

§ 1. Der Zustand des Kristalls mit inneren Spannungen im Falle $H = 0$. Ehe wir nun die Rolle dieser beiden Prozesse im Verlauf der Magnetisierungskurven betrachten, überlegen wir, in welchem Zustand sich der Kristall ohne äußeres Feld befindet.

Ein idealer undeformierter Kristall mit gut ausgebildetem Gitter hat keine Remanenz. Das Minimum seiner freien Energie entspricht dem Zustand $J = 0$. Nun ist ein solcher Kristall sehr schwer herzustellen. Auch nach längerer sorgfältiger thermischer Behandlung werden häufig seine inneren elastischen Spannungen nicht beseitigt sein. Das Minimum seiner freien Energie wird dann nicht dem Zustand $J = 0$ entsprechen, sondern dem Zustand $J = J_R$ (J_R ist die remanente Magnetisierung). Von allen Richtungen, welche die so entstehende Magnetisierungsintensität J_R relativ zu den Kristallachsen annehmen kann, wählt er diejenigen aus, die dem Minimum der freien Energie (in diesem Falle der Quadrupolenergie T) entsprechen, mit anderen Worten die Achsen der leichteren Magnetisierung. (Im Falle des Eisens die Hauptachsen des Kristalls [100], [010], [001].)

Welche von diesen drei Achsen der Vektor J_R bevorzugt, hängt von dem Charakter der Deformation des Kristalls ab. Hat man z. B. längs der [100]-Achse den Zug ($-F$) und ist wie beim Eisen die Magnetostriktion bei Magnetisierung längs derselben Achse positiv ($\lambda = +\delta l/l$), so ergibt sich, daß J ebenfalls längs [100] gerichtet ist. In diesem Falle

wird die Deformationsenergie $A = -F \cdot \lambda$ negativ, die gesamte Energie $(T_{100} + A)$ hat ein Minimum für $J_R \neq 0$, und der Vektor J_R wird dabei längs dieser Achse gerichtet sein. Dieser Fall wurde schon früher als Beispiel zur Erklärung der Remanenz angeführt.

Anders liegt es, wenn man längs der [100]-Achse den Kristall einem Druck aussetzt $(+F)$. Dann wird $\lambda \cdot F$ positiv, man erhält also keine Remanenz in dieser Richtung. Wenn nun aber λ positiv ist, so folgt aus den allgemeinen Formeln der Magnetostriktion in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß $\lambda_\perp$ negativ sein muß, daß also der Transversaleffekt und der Longitudinaleffekt verschiedene Vorzeichen haben. Es wird also $F\lambda_\perp$ negativ, d. h. J_R wird parallel der [010]- oder der [001]-Achse gerichtet sein.

Für ganz kleine Deformationen wird $J_R = 0$. Wird aber ein bestimmter Grenzwert für F überschritten, so ist $J_R \neq 0$ und wird wegen der Steilheit der T_{100}-(J)-Kurve von der Größenordnung von $J_{\text{Satt.}}$ sein.

Diese Betrachtungen gelten für den homogenen deformierten Kristall.

In dem praktisch herstellbaren Kristall haben die inneren Spannungen in den verschiedenen Teilgebieten verschiedene Größen und Richtungen. Wenn keine besondere mechanische Behandlung stattgefunden hat, so sind alle Richtungen der inneren Spannungen gleich wahrscheinlich. Der Kristall besteht aus Teilbereichen, die im allgemeinen remanente Magnetisierung J_R besitzen, der Vektor J_R wird parallel oder fast parallel zu einer der Achsen [100], [010], [001] in positiver oder negativer Richtung gerichtet sein, mit anderen Worten, je *ein Sechstel* des gesamten magnetisierten Volumens des Kristalls wird parallel bzw. antiparallel zu einer der drei Hauptachsen magnetisiert sein. Die Teilgebiete, welche keine Remanenz haben, werden im allgemeinen durch die benachbarten Teilgebiete, für die $J_R \neq 0$ ist, magnetisch beeinflußt und sind dann auch magnetisiert.

§ 2. Näheres über die Gründe, die die Einführung der beiden Arten des Magnetisierungsprozesses nötig machen. Das in § 1 beschriebene Modell des Kristalls mit inneren Spannungen ist äußerlich sehr ähnlich dem Weisschen Modell des Kristalls mit „spontan" magnetisierten Gebieten.

Trotz dieser äußerlichen Ähnlichkeit sind die Eigenschaften beider Modelle grundsätzlich verschieden. Unser Modell führt in Abhängigkeit von der Größe der inneren Spannungen F zu drei möglichen Arten der Hysteresisschleife.

1. Keine Remanenz, keine Hysteresis $(F = 0)$.

2. Keine Remanenz, wohl aber Hysteresiswärme $(F < F_{\text{Kr.}})$ (z. B. die „Krawattenschleifen des Perminvars").

3. Remanenz und Hysteresiswärme ($F > F_{Kr.}$) („rechteckähnliche Hysteresisschleife").

Diese Resultate ergaben sich unter der Annahme der beiden Arten des Magnetisierungsprozesses.

Demgegenüber führt das Weisssche Modell, bei dem nur der Drehprozeß statthaft ist, ausschließlich zu der wohlbekannten rechteckigen Schleife mit einer Flächengröße (im HJ-Diagramm), die für Eisen den hohen Betrag von 10^5 Erg/cm^3 hat, was der Erfahrung widerspricht.

Schon vor der quantitativen Abschätzung des Flächeninhalts der Hysteresisschleife zeigten die Messungen, welche im Laufe der letzten fünf Jahre an ferromagnetischen Einkristallen durchgeführt wurden, daß das Weisssche Modell des Kristalls nicht imstande ist, den gesamten Komplex isothermischer Eigenschaften des Kristalls zu erklären. Bekanntlich basiert die Weisssche Theorie auf folgenden beiden Hauptannahmen:

1. Die endlichen Teilgebiete des Kristalls haben stabile „spontane" Magnetisierung, und demzufolge ist nur der Drehprozeß statthaft.

2. In diesen Teilgebieten sind die Richtungen der leichteren und schwereren Magnetisierung ausgezeichnet, und bei $H = 0$ ist der Magnetisierungsvektor längs der Achse der leichteren Magnetisierung gerichtet. Weiterhin dreht sich der Magnetisierungsvektor bei einer bestimmten äußeren Feldstärke durch eine unstabile Lage (Maximum der inneren Energie des Kristalls), und dann geht er „sprungweise" in eine neue stabile Lage über.

So erhält man die rechteckige Schleife und erklärt sehr leicht die gesamten „positiven" Eigenschaften des Kristalls; nämlich:

Warum er Koerzitivkraft, Hysteresisverluste und Remanenz besitzt.

Man kann aber nicht die negativen Eigenschaften erklären: warum der Kristall erfahrungsgemäß sich entmagnetisiert und seine Remanenz z. B. durch mechanische Erschütterung verlieren kann, und warum des weiteren nach geeigneter thermischer Behandlung Hysteresisverluste und Koerzitivkraft verschwinden, trotzdem die Richtungen der *leichteren und schwereren Magnetisierung* wie vor der Behandlung *existieren*.

Es gibt nun a priori zwei (einander ausschließende) Wege, diese Unvollkommenheit zu beseitigen:

1. indem man annimmt, daß es zwei Arten des Magnetisierungsprozesses gibt, und der Kristall dabei energetisch anisotrop ist;

2. oder man nimmt an, daß der undeformierte Kristall energetisch isotrop ist und nur der deformierte Kristall die Richtungen der leichteren

und schwereren Magnetisierung besitzt. Dabei ist nur der Drehprozeß möglich.

Der zweite Weg wurde von R. Becker* beschritten. Da es gerade sehr wichtig ist, in dieser Frage, welche für die weitere Entwicklung der Theorie des Ferromagnetismus Bedeutung hat, keinen Fehler zu machen, wollen wir auch einen Überblick über die Resultate gewinnen, die der zweite Weg ergibt.

Bei Benutzung des von uns gegebenen Ausdrucks für die Deformationsenergie des Gitters und bei Vernachlässigung der Quadrupolenergie gelingt es R. Becker, bei ausschließlicher Annahme des Drehprozesses die Hysteresiswärme in richtiger Größenordnung zu berechnen. Es wird auch die Abhängigkeit der Hysteresiswärme von den Verzerrungen des Gitters erklärt.

Dies Resultat wäre sehr befriedigend, wenn auch auf demselben Wege die energetische Anisotropie des Kristalls erklärt werden könnte (d. h. die Differenz der Magnetisierungsarbeiten für verschiedene Richtungen im Kristall).

Diese Erklärung kann aber nicht gegeben werden. Nimmt man an, daß die Deformation des Gitters klein ist, so wird auch die Verzerrungsenergie klein. Der Kristall wird dann nach Becker in Übereinstimmung mit der Erfahrung keine Hysteresisverluste haben, aber auch sehr unwesentliche energetische Anisotropie, was der Erfahrung widerspricht.

Nimmt man umgekehrt an, daß die Deformation des Kristalls sehr groß** ist, nämlich so groß, daß die beobachtete Anisotropie des Kristalls richtige Größenordnung bekommt, dann wird es unmöglich, die Tatsache zu erklären, warum der Kristall trotz der großen energetischen Anisotropie keine Hysteresiswärme ergibt, wie es die Erfahrung bei Einkristallen zeigt.

Die Rechnungen führen also bei ausschließlicher Annahme des Drehprozesses und Vernachlässigung der Quadrupolenergie *notwendigerweise* zum Widerspruch mit der Erfahrung, entweder bei der Erklärung der Hysteresisverluste oder bei der Erklärung der Anisotropie des Kristalls.

Aus diesen Gründen wurde früher vom Verfasser die Quadrupolenergie bei der Erklärung der Anisotropie berücksichtigt und die Theorie der beiden Arten des Ummagnetisierungsprozesses ausgearbeitet, welche die quantitative Erklärung der wichtigsten magnetischen Eigenschaften

---

* R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930.

** Zu einer solchen Annahme besteht allerdings keine Berechtigung.

des Kristalls zuläßt. Dabei ergab sich, daß die Verzerrung des Gitters eine sehr wichtige Rolle bei dem Schrumpfprozeß spielt. Selbstverständlich sind die Methoden zur Berechnung der Schrumpfung (Theorie der Remanenz) ganz andere als die früher ausgearbeiteten zur Berechnung des „Drehprozesses" (die Normalkomponente der Magnetisierung).

§ 3. Berechnung der Magnetisierungskurve für den Fall $H \parallel [111]$. Jetzt wirke auf den Kristall, den wir für $H = 0$ in § 1 behandelt haben, längs der Raumdiagonalen [111] ein äußeres Magnetfeld H. Dann können unter der Wirkung dieses Feldes die Teilgebiete mit der remanenten Magnetisierung J_R sich ummagnetisieren, indem sie dem Schrumpf- oder Drehprozeß oder beiden unterworfen werden. Wir zeigen unten [Formel (9)], daß die Drehung nur bei stärkeren Feldern stattfinden kann. Bei den Feldern von 0 bis 10 Gauß ist der Winkel zwischen J_R und der Achse der leichteren Magnetisierung noch sehr klein. Anders ist es mit dem Schrumpfprozeß.

Da die inneren Spannungen bei Einkristallen nicht groß sind, sind auch die Koerzitivkräfte (für Schrumpfung) in den einzelnen Teilgebieten klein.

So ist z. B. die Koerzitivkraft bei der inneren Spannung $F = 4\ \mathrm{kg/mm^2}$ von der Größenordnung 4 Gauß*.

Demzufolge kann nicht die Ummagnetisierung der Teilgebiete des Kristalls bei Feldern von der Größenordnung dieser Koerzitivkräfte durch den Drehprozeß erfolgen, sondern hier wirkt nur der Schrumpfprozeß**. Dabei erhält man folgende Übergänge:

$$\left.\begin{aligned} J_R \parallel [\bar{1}00] &\to 0 \to J_{R'} \parallel [100], \\ J_R \parallel [0\bar{1}0] &\to 0 \to J_{R'} \parallel [010], \\ J_R \parallel [00\bar{1}] &\to 0 \to J_{R'} \parallel [001]. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Bei weiterer Vergrößerung des Feldes wird dabei J_R schon von der Größenordnung der Sättigung J_∞ sein (für ein Teilgebiet). Man sieht also, daß die Magnetisierung am Ende der Schrumpfung im Mittel $\frac{1}{3} J_\infty \parallel [100]$, $\frac{1}{3} J_\infty \parallel [010]$ und $\frac{1}{3} J_\infty \parallel [001]$ sein wird. Bei welchem Magnetfeld dieser Prozeß beendet sein wird, hängt von der Größe der Koerzitivkräfte in den Teilgebieten ab.

---

* ZS. f. Phys. **64**, 817, 1930.

** Daraus ersieht man aber, daß auch bei polykristallinem Eisen jedenfalls nach geeigneter thermischer Behandlung die Magnetisierung in kleinen Feldern durch Inversion (Umklappen der Spinmomente der Elektronen) erfolgt.

Man kann aber ohne weiteres die Magnetisierungsintensität J_g berechnen, die dem Ende der Schrumpfung entspricht. Sie ist (da $H \parallel [1\,1\,1]$)

$$J_g = 3 \cdot \frac{1}{3} J_\infty \cos([1\,0\,0], [1\,1\,1]) = \frac{1}{\sqrt{3}} J_\infty. \tag{2}$$

Weitere Magnetisierung des Kristalls ist nur durch den Drehprozeß möglich. Dabei wird die Magnetisierungskurve für $J < J_g$ ganz anders geartet sein als für $J > J_g$. Man erhält einen Knick, der tatsächlich von Gerlach und von Honda beobachtet wurde, und zwar in fast genau demselben Punkte, wie es die Formel (2) ergibt.

Die Formeln (2), (2′) (siehe unten) wurden von Webster gegeben*. Auf diese Beziehungen hat mich Herr Prof. Heisenberg hingewiesen.

Wir gehen jetzt zur Berechnung der Magnetisierungskurve über. Dazu muß man die Abhängigkeit des Winkels φ (Winkel zwischen der Würfelkante und J_R) von der Feldstärke H berechnen. Dabei bleibt der Vektor J_R bei seiner Drehung immer in der (110)-Ebene, die durch die betrachtete Würfelkante und Raumdiagonale geht. Das folgt ohne weiteres aus den Symmetrieeigenschaften des Würfels.

Die Methode zur Lösung eines solchen Problems wurde schon früher bei der Berechnung der Normalkomponente der Magnetisierung ausgearbeitet.

Das Anisotropiegesetz ergibt

$$T = T_{100} + 2K(S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2), \tag{3}$$

wo $T = \int_0^{J_\infty} H dJ$ die Magnetisierungsarbeit ist, d. h. die innere Energie des Kristalls. Für den Fall, daß J in der (110)-Ebene liegt, ergibt sich als Spezialformel**

$$T_\varphi = T_{100} + \frac{K}{4}\left(\frac{7}{4} - \cos 2\varphi - \frac{3}{4}\cos 4\varphi\right). \tag{4}$$

Die äußere Energie ist

$$U_a = -HJ\cos(HJ) = -HJ\cos(\alpha - \varphi), \tag{5}$$

wo $\alpha = \arccos 1/\sqrt{3}$ ist.

Außerdem hat man noch die Deformationsenergie des Kristalls zu berücksichtigen. Sie ist aber bei kleinen Deformationen klein und kann relativ zu T_φ vernachlässigt werden.

---

* W. L. Webster, Proc. Phys. Soc. August 1930.

** Über die Umwandlung des Ausdrucks $(S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2)$ von kartesischen in Polarkoordinaten siehe ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928.

Man hat also als Stabilitätsbedingung

$$\frac{\partial}{\partial \varphi}(T_\varphi + U_a) = 0 \tag{6}$$

oder nach (4) und (5)

$$K(2\sin 2\varphi + 3\sin 4\varphi) = HJ_\infty \sin(\alpha - \varphi). \tag{7}$$

Für die Anisotropiekonstante hat man dabei auf Grund von Messungen der Normalkomponenten der Magnetisierung im Falle der Sättigung:

$$K = 2{,}14 \cdot 10^5 \text{ Erg}. \tag{8}$$

Für die Sättigung hat man

$$J_\infty = 1720 \text{ Gauß}.$$

Für kleine H ist also HJ_∞/K sehr klein und die transzendente Gleichung (7) läßt sich leicht lösen. Sie ergibt

$$\varphi = \frac{\sqrt{2}}{16\sqrt{3}} \frac{HJ_\infty}{K}. \tag{9}$$

Diese Formel läßt unsere Behauptung, daß bei $H = 10$ Gauß J_R noch fast parallel der Würfelkante liegt, quantitativ verifizieren. Man bekommt

$$\varphi = 0{,}3^0.$$

Für beliebige H kann man auch eine angenäherte Lösung erhalten, die zu praktisch gut anwendbaren Formeln führt.

Wir ersetzen dazu die Ausdrücke

$$y_1 = 2\sin 2\varphi + 3\sin 4\varphi \tag{10}$$

und

$$y_2 = \sin(\alpha - \varphi) \tag{11}$$

in dem Bereich $0 \leqq \varphi \leqq \alpha$ durch die quadratischen Parabeln y_1', y_2', welche den folgenden Bedingungen genügen.

1. In den Punkten $\varphi = 0$ und $\varphi = \alpha = \arccos 1/\sqrt{3}$ muß sein:
$$y_1 = y_1' \quad \text{und} \quad y_2 = y_2';$$
2. die Flächeninhalte müssen gleich sein:
$$\int_0^\alpha y_1 \, d\varphi = \int_0^\alpha y_1' \, d\varphi \quad \text{und} \quad \int_0^\alpha y_2 \, d\varphi = \int_0^\alpha y_2' \, d\varphi.$$

Die zweite Bedingung ist deshalb von Bedeutung, weil sie, wie es aus Integration von (6) folgt, das Energieprinzip für die gesamte Magnetisierungsarbeit befriedigt. Man erhält dann nach einfachen Rechnungen:

$$y_2' = c_1 \varphi(\alpha - \varphi) \tag{10'}$$

und

$$y_2 = (c_2 + c_3\varphi)(\alpha - \varphi), \tag{11'}$$

wo

$$c_1 = \frac{4}{\alpha^3},$$

$$c_2 = \frac{1}{\alpha}\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

und

$$c_3 = \frac{3}{\alpha^3}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{\alpha}{\sqrt{6}}\right),$$

$$\left(\alpha = \arccos\frac{1}{\sqrt{3}} = 0{,}955\ldots\right).$$

Setzt man in (7) statt (10) und (11) die Ausdrücke (10') und (11') ein, so ergibt sich als erste Wurzel

$$\varphi_\infty = \alpha. \tag{12}$$

Das entspricht aber dem Maximum der inneren Energie des Kristalls, ergibt also einen *labilen* Zustand (Fall der Sättigung)*.

Als zweite Wurzel, welche das Minimum der gesamten Energie $(T + U_a)$ ergibt, erhält man

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \alpha\frac{a_1 H}{1 - a_2 H}, \\ \text{mit}\quad a_1 &= \frac{\alpha}{2\sqrt{6}}\frac{J_\infty}{K} \quad \text{und} \quad a_2 = \frac{3}{4}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{\alpha}{\sqrt{6}}\right)\frac{J_\infty}{K}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Für die Magnetisierungskurve erhält man also

$$J = J_\infty \cos\alpha\left(1 - \frac{a_1 H}{1 - a_2 H}\right). \tag{14}$$

Wir gehen zur Auswertung dieser Kurve über. Wir kennen schon für Eisen die Zahlenwerte

$$\left.\begin{aligned} K &= 2{,}14 \cdot 10^5\ \text{Erg}, \\ J_\infty &= 1720\ \text{Gauß}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Aus den Formeln (13) erhält man dann

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= 1{,}565 \cdot 10^{-3}\ (\text{Gauß}^{-1}), \\ a_2 &= 0{,}199 \cdot 10^{-3}\ (\text{Gauß}^{-1}). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

---

* Für diese Wurzel erhält man $J = J_\infty \cos(\alpha - \varphi_\infty) = J_\infty$.

Tabelle 1. Magnetisierungskurve für $H \parallel [111]$ (Eisen).

H	J/J_∞ ber.	J/J_∞ beob.	H	J/J_∞ ber.	J/J_∞ beob.
6,3	0,585	0,583	255,3	0,852	0,836
12,9	0,593	0,599	299,7	0,888	0,876
30,1	0,613	0,614	342,9	0,920	0,917
49,6	0,636	0,640	384,8	0,946	0,962
89,5	0,673	0,674	408,1	0,958	0,978
122,3	0,719	0,720	436,1	0,973	0,984
167,0	0,770	0,758	494,1	0,991	0,991
211,0	0,810	0,800	613,8	1,000	0,996

Die mit diesen Werten der Koeffizienten a_1 und a_2 berechnete Kurve $J_{111}(H)$ ist in Fig. 1 aufgetragen. Dort sind auch die Messungen von Honda,

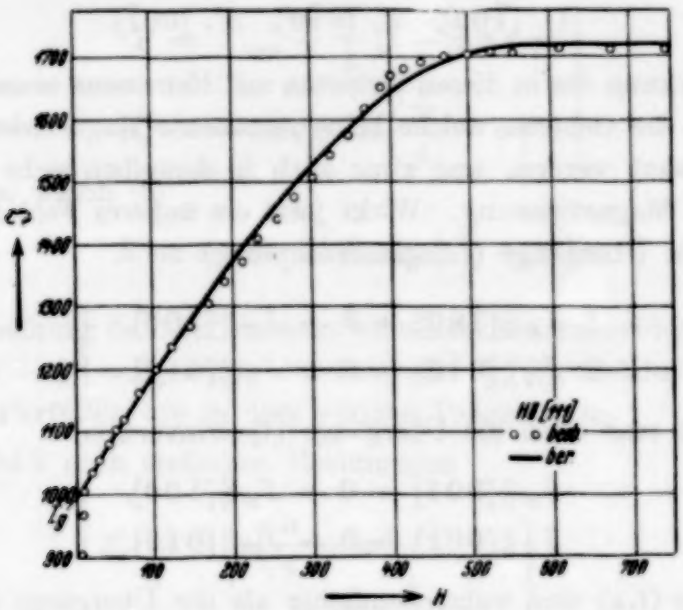


Fig. 1.

Masumoto und Kaya* (für $t = 5^0$) wiedergegeben (siehe auch Tabelle 1). Die Übereinstimmung zeigt die große Genauigkeit dieser Messungen.

Die Formel (14) läßt den Wert der äußeren Feldstärke berechnen, bei welcher der Kristall bis zur Sättigung J_∞ magnetisiert ist. Es ergibt sich

$$H_\infty = \frac{1}{a_1 + a_2},$$

d. h.

$$H_\infty = 566 \text{ Gauß}.$$

* K. Honda, H. Masumoto, S. Kaya, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 1928 (March).

Bei diesem Wert von H fallen beide Wurzeln φ und φ_∞ und dementsprechend der labile Zustand mit dem stabilen zusammen. Die Theorie ergibt also einen *endlichen* Wert für H_∞. Dabei ist selbstverständlich der Paramagnetismus des Kristalls nicht berücksichtigt.

§ 4. Die Berechnung der Magnetisierungskurve für die diagonale Richtung [110]. Betrachten wir wieder zuerst den Inversionsprozeß. Wir wissen, daß im praktischen Einkristall die inneren mechanischen Spannungen nicht weggeschafft werden können, und demzufolge werden verschiedene Teilgebiete des Kristalls remanente Magnetisierung J_R haben. Der Vektor J_R kann dabei nur sechs verschiedene Richtungen für $H = 0$ annehmen:

$$1.\ [100],\quad 2.\ [010],\quad 3.\ [001],$$
$$1'.\ [\bar{1}00],\quad 2'.\ [0\bar{1}0],\quad 3'.\ [00\bar{1}].$$

Unter der Wirkung des in diesen Gebieten mit Remanenz erzeugten Streufeldes können die Gebiete, welche keine remanente Magnetisierung haben, auch magnetisiert werden, und zwar auch in denselben sechs Richtungen der leichteren Magnetisierung. Wirkt jetzt ein äußeres Feld H, so erhält man zuerst die Übergänge (Längsschrumpfung)

$$\left.\begin{aligned} &1.\ J_R \parallel [\bar{1}00] \to 0 \to J_{R'} \parallel [100], \\ &2.\ J_R \parallel [0\bar{1}0] \to 0 \to J_{R'} \parallel [010]. \end{aligned}\right\} \quad \text{(La)}$$

Außerdem hat man auch die Übergänge (Querinversion)

$$\left.\begin{aligned} &J_R \parallel [001] \to 0 \to J_{R'} \parallel [100], \\ &J_R \parallel [00\bar{1}] \to 0 \to J_{R'} \parallel [010]. \end{aligned}\right\} \quad \text{(Qb)}$$

Die Übergänge (La) sind wahrscheinlicher als die Übergänge (Q), sowohl vom mechanischen als auch vom thermodynamischen Standpunkt, da die ersteren mit größerer Verminderung der freien Energie verbunden sind.

Im Falle (La) wird nämlich der Energieabfall proportional der Differenz ($\cos 180^0 - \cos 0^0$), im Falle (Qb) wird er proportional ($\cos 90^0 - \cos 0^0$).

Im Falle der kleinen inneren Spannungen sind die Koerzitivkräfte klein, und diese Inversionsprozesse gehen schon bei schwachen äußeren Magnetfeldern bis zu Ende vor sich. Dabei wird im Mittel $\frac{1}{2} J_\infty$ parallel [100] und $\frac{1}{2} J_\infty$ parallel [010] gerichtet. Hier setzt der Drehprozeß ein. Für die Magnetisierung

$$J_g = \frac{1}{\sqrt{2}} J_\infty, \quad (2')$$

die dem Ende des Inversionsprozesses und dem Anfang des Drehprozesses entspricht, erhält man ebenso wie im Falle der $J_{[111]}$-Kurve einen Knick. Für den Drehprozeß hat man folgendes Schema:

$$\left.\begin{array}{l} J_R \| [100] \nearrow\!\!\searrow J_R \| [110], \\ J_R \| [010] \nwarrow\!\!\searrow J_R \| [110]. \end{array}\right\} \quad \text{und} \tag{II}$$

(Dabei liegt der Vektor J_R in der (100)-Ebene.

Um diesen Drehprozeß zu berechnen, müssen wir wie vorher das Minimum der gesamten freien Energie $(T + U_a + A)$ des Kristalls suchen. Nun ist aber die Energie $A = F\lambda$ klein gegen $T + U_a$*. Man hat also wieder die Bedingung (6). Da der Vektor J_R in einer Würfelfläche liegt, so gilt als Spezialfall von (3)

$$\left.\begin{array}{l} T = T_{100} + \dfrac{K}{4}(1 - \cos 4\varphi) \\ \text{und} \\ U_a = -HJ_\infty \cos\left(\dfrac{\pi}{4} - \varphi\right). \end{array}\right\} \tag{17}$$

Man hat also wegen (6)

$$K \sin 4\varphi = HJ_\infty \sin\left(\frac{\pi}{4} - \varphi\right). \tag{18}$$

Um diese Gleichung zu lösen, ersetzen wir wieder die Sinusoiden $\sin 4\varphi = Z_1$ und $\sin(\pi/4 - \varphi) = Z_2$ durch die Parabeln Z_1', Z_2', welche die analogen Bedingungen erfüllen wie in dem vorigen Paragraphen.

Man erhält nach einfachen Rechnungen

$$\left.\begin{array}{l} Z_1' = c_1' \varphi \left(\dfrac{\pi}{4} - \varphi\right) \\ \text{und} \\ Z_2' = (c_2' + c_3' \varphi)\left(\dfrac{\pi}{4} - \varphi\right), \end{array}\right\} \tag{19}$$

wo

$$\left.\begin{array}{l} c_1' = 3\left(\dfrac{4}{\pi}\right)^3, \\ c_2' = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \dfrac{4}{\pi} \\ \text{und} \\ c_3 = 6\left(\dfrac{4}{\pi}\right)^3 \left(1 - \dfrac{1}{\sqrt{2}} - \dfrac{\pi}{8\sqrt{2}}\right). \end{array}\right\} \tag{19'}$$

* Im Eisenkristall ist F von der Größenordnung einiger kg/mm². Legt man den experimentell bekannten Wert für $\lambda \cong 2 \cdot 10^{-5}$ zugrunde, so ergibt sich $F \cdot \lambda$ als etwa 1% von K.

Setzt man (19) in (18) ein, so ergibt sich als erste Wurzel:

$$\varphi_\infty = \frac{\pi}{4}$$

(der Fall der Sättigung, bei kleinen Feldern instabil) und außerdem eine zweite Wurzel, die den stabilen Zustand wiedergibt:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{a_1' H}{1 - a_2' H}, \\ \text{wo} \quad a_1' &= \frac{\pi}{12\sqrt{2}} \frac{J_\infty}{K} \\ \text{und} \quad a_2' &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[2(\sqrt{2} - 1) - \frac{\pi}{4}\right] \frac{J_\infty}{K}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Für die resultierende Magnetisierungsintensität längs [110] erhält man

$$J = J_\infty \cos\frac{\pi}{4}\left(1 - \frac{c_1' H}{1 - c_2' H}\right). \tag{21}$$

Für das Magnetfeld H, bei welchem die Sättigung erreicht wird, ergibt sich aus (21) wieder die Formel

$$H_\infty = \frac{1}{c_1' + c_2'}. \tag{22}$$

Für die Koeffizienten a_1' und a_2' mit den oben [siehe (8)] benutzten Konstanten

$$K = 2{,}14 \cdot 10^{-5}\ \text{Erg}$$

und

$$J_\infty = 1720\ \text{Gauß}$$

erhält man nach (20)

$$a_1' = \frac{\pi}{12 \cdot 1{,}414} \frac{1{,}720 \cdot 10^3}{2{,}14 \cdot 10^5} = 1{,}486 \cdot 10^{-3},$$

$$a_2' = 0{,}0233 \cdot \frac{1{,}72 \cdot 10^3}{2{,}14 \cdot 10^5} = 0{,}187 \cdot 10^{-3}.$$

Tabelle 2. Die Magnetisierungskurve für $H \parallel [110]$ (Eisen).

H	J/J_∞ ber.	J/J_∞ beob.	H	J/J_∞ ber.	J/J_∞ beob.
31,2	0,732	0,721	312,4	0,919	0,917
72,5	0,768	0,766	363,7	0,946	0,941
117,5	0,800	0,804	414,7	0,967	0,963
165,1	0,833	0,834	496,1	0,989	0,986
213,0	0,364	0,866	554,0	0,998	0,992
262,4	0,894	0,892	672,4	1,000	1,000

[Die Formel (22) ergibt also $H_\infty = 598$ Gauß.] Die nach Formel (1) berechnete Kurve $J_{110}(H)$ und die Messungsergebnisse von Honda, Masumoto und Kaya (für $t = 5^0$) sind in Fig. 2 aufgetragen (siehe auch Tabelle 2).

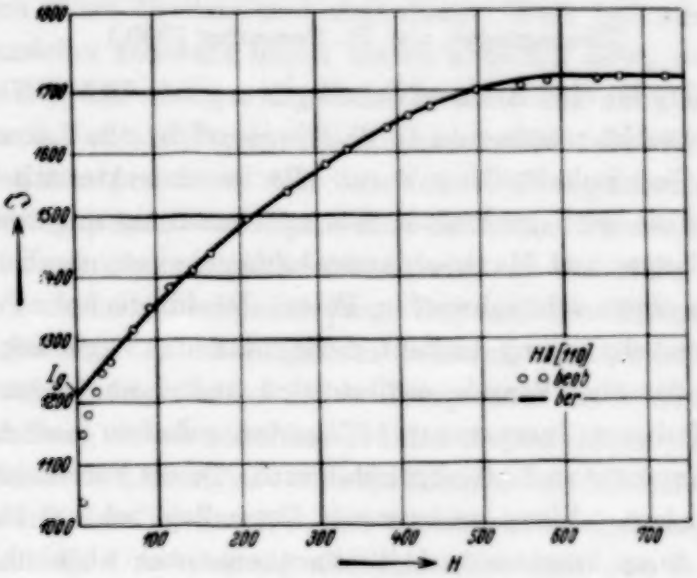


Fig. 2.

Die obigen Berechnungen sind ohne Zuhilfenahme irgendwelcher willkürlichen Konstanten durchgeführt worden. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den von anderen Forschern gemessenen Werten scheint dadurch besonders wertvoll. Sie bildet somit eine starke Stütze für die Auffassung, die auch schon zur Erklärung der Remanenz und der Hysterese ausgebildet wurde, daß nämlich die Magnetisierung durch Inversions- und Drehprozesse der resultierenden Spinmomente bedingt ist.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, Dezember 1930.

Über die Ursache der hohen Permeabilität von luftgekühltem Permalloy.

Von **Kotaró Honda** in Sendai (Japan).

(Eingegangen am 31. Dezember 1930.)

1. Permalloy ist eine Eisen—Nickellegierung mit 78,5% Nickel, welche gründlich untersucht wurde von C. W. Elemen* in den Laboratorien der Bell-Telephon-Gesellschaft, New York. Es ist charakteristisch für diese Legierung, daß sie nach geeigneter Wärmebehandlung ungewöhnlich hohe Werte der Anfangs- und Maximalpermeabilität besitzt, nämlich bzw. 7800 und 123000, in einem sehr schwachen Felde. Die für die hohe Permeabilität günstige Wärmebehandlung besteht darin, daß die Legierung zuerst auf 900 bis 1000° für eine Stunde erhitzt wird und dann langsam auf 600° abgekühlt, auf dieser Temperatur 15 Minuten gehalten und dann schnell auf einer Kupferplatte an Luft abgekühlt wird. Dieser Prozeß ist äquivalent einem Abschrecken. Wenn andererseits Permalloy bei 900 bis 1000° angelassen und dann langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt wird, so beträgt seine Anfangspermeabilität nur ein Viertel des Wertes.

Ganz neuerdings hat P. P. Cioffi** (Bell-Telephon-Laboratorien) berichtet, daß reines, in Wasserstoff ausgeglühtes Eisen fast die gleichen Werte von Anfangs- und Maximalpermeabilität hat wie Permalloy. D. h., eine als Armcoeisen bezeichnete Probe ergab nach zwölfstündigem Erhitzen auf 1400 bis 1500° und langsamem Abkühlen eine Anfangs- und Maximalpermeabilität bis zu 6000 bzw. 130000.

2. Hinsichtlich der Ursache der hohen Permeabilität von Permalloy ist bisher eine brauchbare Erklärung nicht gegeben worden. Ausgehend von der Tatsache, daß die Permeabilität der Legierung stark anwächst beim Abschrecken an Luft von 600° abwärts, versuchte Elemen die Erscheinung durch eine übersättigte feste Lösung, erzeugt beim raschen Abkühlen, zu erklären; aber im Hinblick auf das Gleichgewichtsdiagramm des Eisen-Nickelsystems kann diese Erklärung nicht zutreffen, weil die Eisen—Nickellegierungen mit mehr als 40% Nickel eine kontinuierliche Reihe von festen Lösungen bilden und daher eine Löslichkeitsgrenze in diesem Bereich nicht existieren kann. Auch gibt er keine Erklärung, weshalb die übersättigte Lösung so hochpermeabel ist. Cioffi schreibt die hohe Permeabilität des in Wasserstoff geglühten Armcoeisens den okkludierten Gasatomen zu, aber er erklärt nicht die Ursache der hohen Permeabilität.

* C. W. Elemen, Journ. Frankl. Inst. **207**, 583, 1929.

** P. P. Cioffi, Nature **126**, 200, Nr. 3171, 1930.

Folgendes ist die Erklärung des Verfassers für das geschilderte Phänomen: Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Permeabilität des Eisens in sehr schwachem Felde einen bestimmten von der Feldstärke unabhängigen Wert besitzt und daß dieser Wert bei schrittweiser Erwärmung zunächst konstant bleibt bis zu ungefähr 600°, dann zu steigen beginnt, bei 700° ein scharfes Maximum erreicht und dann beim kritischen Punkt steil auf Null abfällt; das Maximum erreicht dabei den Wert 10300. Wenn man daher annimmt, daß das von 700° abgeschreckte Eisen bei gewöhnlicher Temperatur die Eigenschaft der hohen Permeabilität von 700° beibehält, so muß eine plötzliche Abkühlung aus der Nähe der kritischen Temperatur zu einem hochpermeablen Zustand des Eisens bei Zimmertemperatur führen. Es ist allgemein bekannt, daß es bei einem reinen Metall sehr schwer ist, eine bei hoher Temperatur stattfindende Änderung oder Umwandlung durch schnelles Kühlen festzufrieren, daß aber, wenn das Metall eine feste Lösung mit anderen Elementen bildet, das Abschrecken der Umwandlung sehr leicht ist, so daß bereits ein weniger rasches Abkühlen ausreicht, um die Umwandlung abzuschrecken und den hochpermeablen Zustand der hohen Temperatur bei Zimmertemperatur zu erhalten.

Nun ist Permalloy eine Eisen—Nickellegierung und daher kann ihr magnetischer Zustand von hoher Temperatur leicht bei Zimmertemperatur erhalten werden. Nun ist im angelassenen Zustand die Anfangspermeabilität dieser Legierung etwa 2000; während einer langsamen Erwärmung bleibt dieser Wert fast konstant bis 450°, dann beginnt er schnell zu steigen, erreicht bei 530° ein scharfes Maximum und fällt dann plötzlich ab bei 560°, wobei der Maximalwert der Anfangspermeabilität über 10000 hinausgeht. Daher kann durch schnelles Abkühlen der Legierung dieser hochpermeable Zustand auf Zimmertemperatur heruntergebracht werden. Damit ist die hohe Permeabilität des von 600° schnell abgekühlten Permalloys erklärt.

Sodann erhebt sich die Frage nach der Natur des hochpermeablen Zustandes von Eisen oder Permalloy bei der hohen Temperatur. Es ist mit Sicherheit bekannt, daß unterhalb des kritischen Punktes keine Änderung des Raumgitters erfolgt; daher muß der fragliche Zustand in einer Änderung der Atome selbst bestehen. Nach des Verfassers* Theorie des Ferromagnetismus besitzen die Atome einer ferromagnetischen Substanz bei Zimmertemperatur eine kugelförmige Gestalt und daher kann die thermische Bewegung bei Zimmertemperatur keine merkliche Rotationsschwingung dieser Atome erzeugen; wenn aber die Temperatur steigt, so

* B. Hopkinson. Magnetic Properties of Matter, S. 195, 214.

wird diese sphärische Gestalt allmählich deformiert und daher werden die Rotationsschwingungen merklich, indem ihre Amplitude anwächst. Es wurde vom Verfasser* gezeigt, daß diese Rotationsschwingungen den oben erwähnten steilen Anstieg und Abfall der Permeabilität bei Annäherung an den kritischen Punkt verursachen.

Wenn infolge der raschen Abkühlung die verformte Gestalt der Atome bei Zimmertemperatur beibehalten wird, so übt die thermische Bewegung auch bei Zimmertemperatur eine beträchtliche Wirkung auf die Rotationsschwingung der Atome aus; dadurch wird die Magnetisierung sehr leicht und die Permeabilität steigt beträchtlich. Das, was nach unserer Theorie durch die schnelle Kühlung abgeschreckt wird, ist die Änderung der Atomgestalt, oder wahrscheinlich die Verteilung der Elektronenbahnen um den Atomkern. Das heißt, während einer langsamen Abkühlung aus der Gegend der kritischen Temperatur kehrt die Gestalt der Atome zu ihrer ursprünglichen Form — der Kugel — zurück; aber durch schnelles Abkühlen wird diese Änderung abgeschreckt, und die deformierte Gestalt der Atome wird bei Zimmertemperatur beibehalten.

Nachdem wir soweit den Sinn der Abkühlung an Luft aus dem kritischen Bereich beim Permalloy erklärt haben, sind noch einige Bemerkungen zu beachten:

1. Aus dem obigen Resultat könnte man folgern, daß ein Abschrecken der Legierung von 600° oder einer höheren Temperatur in Wasser viel wirksamer sein müßte als die Luftkühlung; das ist aber tatsächlich nicht der Fall. Der Grund dafür ist, daß beim Abschrecken in Wasser thermische Spannungen in dem Probestück zurückbleiben, welche die Permeabilität der Legierung stark herabsetzen.

2. In der Permeabilität-Temperaturkurve, welche von Elemen für luftgekühltes Permalloy bei Erwärmung und Wiederabkühlung erhalten wurde, ist der erste Anstieg der Permeabilität die Wirkung der wachsenden thermischen Bewegung mit zunehmender Temperatur, und ihr darauf folgender Abfall ist der allmählichen Umwandlung der Atome aus der bei tieferen Temperaturen instabilen Form in die Kugelgestalt zuzuschreiben. Der starke Anstieg der Permeabilität bei höheren Temperaturen wird bewirkt durch die Rückverwandlung der Atomgestalt in die bei diesen Temperaturen stabilere. Wie zu erwarten, steigt die Permeabilität beim Abkühlen von einer oberhalb der kritischen gelegenen Temperatur steil an, fällt dann steil wieder ab und nimmt schließlich einen niedrigen konstanten Wert an.

* K. Honda u. J. Okubo, Sc. Rep. Tohôku Imp. Univ. 5, 325, 1916.

3. Es ist bekannt, daß der elektrische Widerstand von Permalloy beim Erwärmen stark ansteigt, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert, weil die Vibrationsbewegung der Atome offenbar die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen der freien Elektronen mit den Atomen vergrößert und so den Widerstand vermehrt; wenn daher die Legierung schnell von diesem Punkte aus abgekühlt wird, muß der elektrische Widerstand der abgeschreckten Legierung größer sein als derjenige der angelassenen. In der Tat waren, wie von Elemen beobachtet wurde, die Widerstände unter diesen beiden Bedingungen 15,8 und 14,2 Mikrohm.

4. Die Tatsache, daß Eisen nach der Absorption von Wasserstoff eine mit Permalloy vergleichbare Permeabilität besitzt, ist in folgender Weise zu erklären: Die Wasserstoffatome werden innerhalb des Eisengitters thermische Schwingungen ausführen mit einer viel größeren Amplitude als die Schwingungen der Eisenatome selbst, weil die ersteren Atome eine viel kleinere Masse haben als die letzteren. Daher werden diese Wasserstoffatome die Rolle von thermischen Bewegungen höherer Temperatur spielen und daher die Permeabilität des Eisens vergrößern.

Wenn die vorstehende Theorie der hohen Permeabilität von Permalloy richtig ist, so muß es möglich sein, die Permeabilität von Eisen durch das Hindurchschicken von Wechselstrom zu vergrößern, weil dieser Strom die gleiche Rolle spielt wie eine thermische Bewegung. Um diesen Schluß zu prüfen, nahmen wir angelassenen Elektrolyteisendraht, 2 mm dick und 50 cm lang, und magnetisierten ihn longitudinal mit Hilfe einer langen Spule, während ein Wechselstrom von 1,6 Amp. den Draht durchfloß. In dieser Weise wurde eine Anfangspermeabilität von 10000 erhalten, während die gleiche Größe ohne Wechselstrom nur 300 betrug; in dem ersteren Falle war die Maximalpermeabilität 18000. Wenn wir Permalloydraht nahmen anstatt Eisendraht, so wuchs der Wert der Anfangspermeabilität auf 35000.

Die für das Anwachsen der Permeabilität erforderliche Stärke des Wechselstroms hängt von der Dicke des Drahtes ab, je dünner der Draht, um so kleiner die erforderliche Stromstärke. Die Frequenz des Stromes hat nur wenig Einfluß auf die Permeabilität.

Die obige Methode, einen Wechselstrom durch den Probedraht hindurchzuschicken, kann angewandt werden, wenn eine hohe Permeabilität bei schwachen Feldern benötigt wird, oder wenn eine Spule von sehr großer Selbstinduktivität bei schwachen Feldern verlangt wird. Im letzteren Falle muß man einen Wechselstrom durch den Kerndraht hindurchschicken.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Bleichlorids mit KCl-Zusatz.

Von **Z. Gyulai** in Szeged (Ungarn).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1931.)

Die Temperaturabhängigkeit der durch den KCl-Zusatz erhöhten Leitfähigkeit von $PbCl_2$ kann wie beim reinen $PbCl_2$ durch eine van't Hoffsche Formel $k = Ae^{-\frac{B}{T}}$ dargestellt werden, wobei die Ablösungsarbeit „B" bedeutend verkleinert ist, über die Konstante „A" siehe die Diskussion.

§ 1. Die elektrische Leitfähigkeit des Bleichlorids erfährt durch kleine Zusätze nicht mischkristallbildender Stoffe (KCl, NaCl) eine bedeutende Vergrößerung, was schon von Tubandt* als eine Auflockerungswirkung gedeutet wurde. Durch äußere Verformung haben Gyulai und Hartly** in NaCl-Kristallen ebenfalls große — wenn auch vorübergehende — Leitfähigkeitsänderungen gefunden. Weiter hat Hartly*** gefunden, daß in der spezifischen Leitfähigkeit der verformten Steinsalzkristalle bleibende Änderungen auftreten, wenn die Verformung bei höherer Temperatur geschieht. Diese Änderungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Ablösearbeit (B) gegenüber der des unverformten Kristalls verkleinert ist. Stellt man die beiden Erscheinungen in Parallele — also die erhöhte Leitfähigkeit des Bleichlorids mit Zusätzen und die veränderte Leitfähigkeit des Steinsalzes nach Verformung —, so kann man sagen, daß beide Erscheinungen wesensverwandt sind, etwa Verformung kleiner Kristallbereiche durch äußere Einwirkung des Druckes oder durch innere Einwirkung der fremden Molekular- oder Ionenfelder. Zur Prüfung dieser Annahme einer Wesensverwandtschaft war nötig zu untersuchen, ob die Temperaturabhängigkeiten ebenfalls parallel gehen****.

§ 2. Das Bleichlorid wurde aus chemisch reinem Bleioxyd (von Merck zur Analyse mit Garantieschein) hergestellt†. Das KCl stammt ebenfalls von Merck (zur Analyse mit Garantieschein). Zur Herstellung der Pastillen wurde das Bleichlorid zuerst in einer Stickstoff-, nachher in einer Chlor-

---

* C. Tubandt u. H. Reinhold, ZS. f. Elektrochem. **29**, 313, 1923.

** Z. Gyulai u. D. Hartly, ZS. f. Phys. **51**, 358, 1928.

*** In einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit.

**** Siehe A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 565, 1927.

† Für die Herstellung des Bleichlorids und sonstige viele chemische Ratschläge sei an dieser Stelle auch Herrn Dr. Z. Bruckner herzlich gedankt.

atmosphäre geschmolzen, im Achatmörser zerpulvert und in einem Preß-
apparat zu Pastillen von 10 mm Durchmesser und 6 bis 10 mm Länge
geformt. Das Pressen erfolgte in einer größeren Schraubenpresse mit
freier Hand. Die erreichten Dichten waren nur angenähert gleich, soweit
das eben mit freier Hand zu machen ist. Das KCl wurde in das Blei-
chlorid hineingeschmolzen. Als Kontaktflächen dienten nach W. Seith*
zuerst ausgeglühte Goldfolien, auf welche mit dünner PbS_2-Schicht an-
geklebte Goldfolien**. Die Pastille mit Thermometer kam in ein Glas-

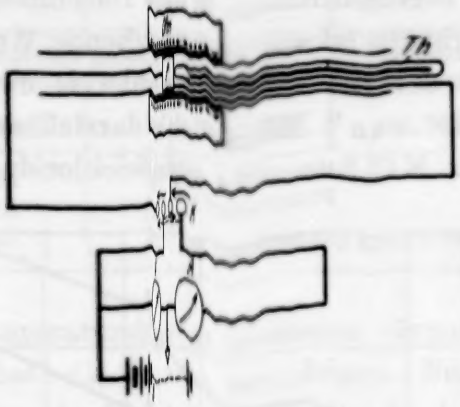


Fig. 1.
P Pastille. *Th* Thermometer. *K* Kommutator. *V* Voltmeter.
A Amperemeter. Akkumulatorenbatterie.

rohr, welches in der Mitte eines kleinen elektrischen Ofens lag. Das Glas-
rohr war mit trockenem Stickstoff gefüllt.

Zur Messung der Leitfähigkeit kam, abweichend von Seith, eine
Stromspannungsmethode zur Anwendung, wobei ein eigens zu diesem
Zwecke konstruierter, drehbarer, mit einem Elektromotor getriebener
Kommutator den Strom vor der Pastille zur Verhinderung der Polarisation
ständig kommutierte. Die Schaltung zeigt die Fig. 1. *K* sind die Kommutator-
flächen, und die Pfeile deuten die Verbindungen der einzelnen Kommutator-
flächen nach einer Viertelumdrehung des Kommutators an. Die Buch-
staben *P*, *A*, *V* und *Th* bezeichnen Pastille, Amperemeter, Voltmeter und

---

* W. Seith, ZS. f. Phys. 83. 1929.

** Die Pastillen mit KCl-Zusatz, welche mit Goldkontaktflächen versehen
waren, zeigten in ihrer Leitfähigkeit eine Spannungsabhängigkeit. Bei näherer
Untersuchung stellte es sich heraus, daß die Spannungsabhängigkeit von der
Natur der Polarisation war. Übereinstimmung mit Guddens Vorschlag
(nach einem Briefwechsel) zeigt sich nämlich die Spannungsabhängigkeit bei
höchster Umdrehungszahl des Kommutators kleiner. Nach der Zwischen-
schaltung einer dünnen Bleisulfidschicht zwischen Goldfolie und Pastille hörte
die Spannungsabhängigkeit – wir verwendeten Stromwechselzahl in der
Sekunde ungefähr 25 – praktisch auf.

Thermometer. Direkte Versuche haben ergeben, daß die bei der Kontaktpolarisierung auftretenden Polarisationsströme stets verschwindend klein waren. Ebenso waren die Übergangswiderstände der Bürsten und der Widerstand der Pastille verschwindend klein und so für die Messung in keiner Weise störend. Die Spannung wurde aus Akkumulatorbatterien entnommen.

§ 3. Die Temperaturabhängigkeit des reinen Bleichlorids bei Seith* bestimmt und gefunden, daß sie durch eine van 't Hoffsche Formel darstellbar ist. Die *B*-Konstante für sublimiertes Bleichlorid ergibt sich zu 5835 an; für Lösungskristalle bekam er etwas abweichende Werte. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Bleichlorids mit KCl-Zusatz ist ebenfalls durch eine van 't Hoffsche Formel darstellbar. Eine Messung für reine und für KCl-Zusatz enthaltende Bleichloridpastillen zeigt die

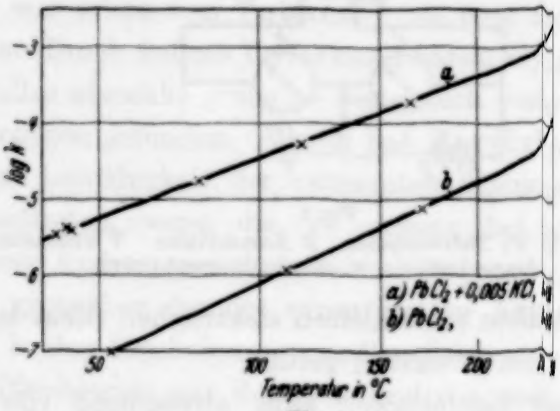


Fig. 2.

Tabelle 1 und die Fig. 2. Die absoluten Werte der Leitfähigkeiten der mit KCl gemischten Pastille sind in dem Maße größer als die des reinen Grundmaterials, wie schon Ketzer** angegeben hat. In Fig. 2 zeigt die

Tabelle 1.

$PbCl_2$				$PbCl_2$ + KCl			
t	$1/T$	k cm^{-1} Ohm^{-1}	log k	t	$1/T$	k cm^{-1} Ohm^{-1}	log k
53,5°	0,003 065	$0{,}99 \cdot 10^{-7}$	− 7,004	42,0°	0,003 17	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$	− 6,187
110	2612	11,5	− 5,939	79,5	284	150	− 5,824
169,5	2261	71,0	− 5,137	115,8	257	400	− 4,396
248,5	1920	480,0	− 4,318	164,0	229	1000	− 4,042
291,1	1775	1115,0	− 3,953	262,6	187	1600	− 3,757
				41,0	318	4,0	− 5,387

* W. Seith, l. c.

** R. Ketzer, ZS. f. Elektrochem. **26**. 77, 1920.

Tab. 1

Die A- und B-Konstanten der reinen und mit KCl versetzt hergestellten Bleichloride.

Pastille Nr.	$PbCl_2$ in Chlorgas geschmolzen			$PbCl_2 + 0{,}006$ K Cl in Chlorgas geschmolzen	
	A	*B*		*A*	*B*
9	1,41	5310		4,36	4340
11	1,65	5430		4,88	4500
15	1,29	5500		4,04	4360
18	1,08	5420		4,02	4680
	in Stickstoff geschmolzen			in Stickstoff geschmolzen	
6	5,12	5460		4,78	4400
	6,55	5535			W. Seith, l. c.
	6,29	5430			
	1,43	5850			

Kurve *b* die Temperaturabhängigkeit des reinen Grundmaterials. Wie ersichtlich ist, hat die Kurve eine kleinere Neigung gegen die $1/T$-Abszissenachse als die Kurve *a*, d. h. die Ablösungsarbeiten für die Pastille mit KCl kleiner sind als für das reine Grundmaterial. Der KCl-Zusatz in verwendeter Konzentration setzt also die Ablösungsarbeiten von 54 000 herab. Die Erniedrigung der Ablösungsarbeiten durch den Zusatz macht also rund 20 % aus, welche Feststellung qualitativ den Hartleyschen an verformten Steinsalzkristallen entspricht.

§ 4. Diskussion. In der Tabelle sind nochmals die Werte der *A*- und *B*-Konstanten zusammengestellt. Hiernach zeigen die *A*-Werte durchweg eine Verkleinerung durch den KCl-Zusatz, gleichgültig, ob das Bleichlorid in Stickstoff- oder in Chloratmosphäre geschmolzen wurde. Die *A*-Werte haben dagegen keinen einheitlichen Gang: bei den in Chlor geschmolzenen Pastillen sind die *A*-Werte für die mit KCl-Zusatz im Mittel dreimal größer als die *A*-Werte für das reine Material. Die in Stickstoff geschmolzenen Pastillen zeigen dagegen praktisch keine Änderung in den *A*-Werten. Zum Vergleich sind die von W. Seith herangezogen, woran man erkennt, daß die *A*-Werte des reinen Materials schon nach verschiedenartiger Herstellung der Pastillen so große Unterschiede aufweisen wie die reinen und mit KCl hergestellten Pastillen, welche in Chlorgas geschmolzen waren. Hiernach können die *A*-Werte der ersten vier Reihen der Tabelle 2 eine endgültige Feststellung, ob

[illegible]-Zusatz für die erhöhte Ionenzahl allein maßgebend ist. Infolge [illegible]retischen Wichtigkeit dieser Frage sind Versuche unter gut definierten [illegible]Bedingungen mit verschiedenen Konzentrationen und womöglich mit [illegible]ierung der Ausgangsmaterialien in Vorbereitung.

Die [illegible] Messungen wurden mit Mitteln ausgeführt, welche der Naturwissenschaftliche Fonds mir zur Verfügung gestellt hat. Bei den vorbesprochenen Messungen hat mir Frl. Charlotte Weber in dankenswerter Weise [illegible]eholfen.

Szeged, Physikalisches Institut der F. J. Universität, Dezember 1930.

Zum Ferromagnetismus.

Von **Nagatosi Tunazima**, Sendai in Japan, zurzeit in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Dezember 1930.)

Der Zusammenhang der beiden Theorien über Ferromagnetismus von Weiss-Heisenberg und von Ewing-Honda-Okubo wird bewiesen und die Theorie für das große äußere Feld verbessert. Als besonderer Fall wurde die Formel von W. Steinhaus und E. Gumlich abgeleitet.

§ 1. Kürzlich wies K. Honda* auf verschiedene Mängel der Weiss-Heisenbergschen** Theorie des Ferromagnetismus hin. Insbesondere versagt diese Theorie in bezug auf das äußere Feld. Dagegen zeitigt die Theorie Ewing-Honda-Okubo*** hinsichtlich der Einführung des äußeren Feldes gute Resultate. Doch fehlt in dieser Theorie der Temperatureffekt. Seit dem Erscheinen der Weissschen Theorie sind viele Versuche in dieser Richtung gemacht worden. Soweit mir bekannt ist, sind jedoch alle diese Bestrebungen ergebnislos verlaufen. Meine Arbeit ist ein Versuch, in die Weiss-Heisenbergsche Theorie das äußere Feld, und bei Ewing-Honda-Okubo den Temperatureffekt einzuführen. Zunächst berechne ich die magnetischen Wechselwirkungsenergien des raum-zentrierten Gitters. Da die genaue Lösung sehr kompliziert ist, so wurde nur die annähernde Lösung für das große äußere Feld berechnet. Das genügt aber, um zu zeigen, wie die Aufgabe zu lösen ist.

§ 2. Zuerst sind die magnetischen Wechselwirkungsenergien des Eisens zu berechnen. Das Potential der magnetischen Wechselwirkung ist durch folgende Formel dargestellt (zwei magnetische Dipolmomente sind parallel angenommen):

$$V = \sum \cdot m^2 \frac{2\mu^2}{\gamma_i} - m^2\mu^2 \left(\frac{1}{(\gamma - l\cos\varphi_i)\sqrt{1 + \left(\frac{l\sin\varphi}{\gamma - l\cos\varphi_i}\right)^2}} + \frac{1}{(\gamma + l\cos\varphi_i)\sqrt{1 + \left(\frac{l\sin\varphi}{\gamma + l\cos\varphi}\right)^2}} \right). \quad (1)$$

---

* K. Honda, ZS. f. Phys. **63**, 141, 1930.
** W. Heisenberg, ebenda **49**, 619, 1928.
*** Honda-Okubo, Handbuch der Physik, Bd. XV, Sc. Rep. Tohoku Univ. **5**, 153, 1916.

ψ ist der Winkel der Richtung des Moments gegen die Linie, die durch den Mittelpunkt der beiden Momente geht; wir nehmen an, daß die Momente

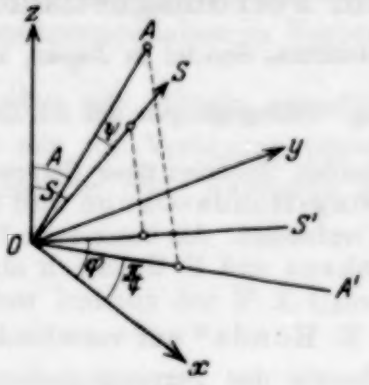


Fig. 1.

des Eisens in dem elementaren Gebiet des Eisens parallel sind. Nach der Entwicklung erhält man die Formel:

$$\left.\begin{aligned} V &= -\sum \frac{\mu^2 m^2}{\gamma_i^3}\left(k_{0i} + \frac{k_{2i}}{\gamma_i^2} + \cdots\right), \\ k_{0i} &= 2\cos^2\psi_i - \sin^2\psi_i, \\ k_{2i} &= -3(4\cos^2\psi_i - \sin^2\psi_i) + \frac{5l^2}{2}\cos^2\psi_i(4\cos^2\psi_i - 3\sin^2\psi_i). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Wenn man die Wechselwirkung des raumzentrierten Gitters berechnet, so ergibt sich die Relation

$$\sum_i \cos^2\psi_i = \text{const.} \quad (3)$$

Nun erhält man das Potential

$$V = -\sum_i \frac{\mu^3 m^3}{\gamma^3}\frac{l^2}{\gamma^2}\frac{35}{2}\cos^4\psi_i. \quad (4)$$

Wenn man den Winkel zwischen der Richtung des magnetischen Moments (OS) und der Linie (OA), die durch den Ursprungspunkt (O) und ein Atom geht, ψ nennt, dann ist nach der trigonometrischen Regel

$$\cos\psi = \cos\varsigma\cos A + \sin\varsigma\sin A\cos\left(\frac{\pi}{4} - \varphi\right), \quad (5)$$

wobei die x—y-Ebene durch das Atom des Mittelpunktes des Gitters geht und den Seitenflächen parallel, die x-Achse zu der Seitenfläche senkrecht ist. Die z-Achse steht auf der Ebene senkrecht. Das Moment gegen die z-Achse

ist der Winkel ς. Die Projektionslinie des Moments auf der $x-y$-Ebene gegen die x-Achse ist der Winkel φ:

$$\cos^2\psi_1 = \cos\varsigma_1\cos^2 A + 2\cos\varsigma\sin\varsigma\cos A\sin A\cos\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right) + \sin^2\varsigma\sin^2 A\cos^2\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right). \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned}\cos^4\psi_1 = {}& \cos^4\varsigma\cos^4 A + \left(\sin\varsigma\sin A\cos\left(\frac{\pi}{4}-\varphi\right)\right)^4 \\ & + 4\left(\cos\varsigma\sin\varsigma\cos A\sin A\cos\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right)\right)^2 \\ & + 4\cos^3\varsigma\sin\varsigma\cos^3 A\sin A\cos\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right) \\ & + 2\cos^2\varsigma\sin^2\varsigma\cos^2 A\sin^2 A\cos^2\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right) \\ & + 4\cos\varsigma\sin^3\varsigma\sin^3 A\cos A\cos^3\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right). \\ \cos A = {}& -\cos(\pi-A), \quad \sin A = \sin(\pi-A).\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Bei Addition der Glieder, die von acht benachbarten Atomen herrühren, verschwinden die ungeraden Potenzen von $\cos A$. Die Summe der $\cos^4\psi$ ist durch die Formel (8) gegeben:

$$\sum_1^8\cos^4\psi_i = 2\sum_1^4\left\{\cos^4\varsigma\cos^4 A + \left(\sin\varsigma\sin A\cos\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_i\right)\right)^4 + 4\left(\cos\varsigma\sin\varsigma\cos A\cdot\sin A\cos\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_i\right)\right)^2 + 2\left(\cos\varsigma\sin\varsigma\cos A\sin A\cos\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_i\right)\right)^2\right\}. \tag{8}$$

$$\sum_1^4\cos^2\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_i\right) = \cos^2\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right) + \cos^2\left(\frac{\pi}{4}+\frac{\pi}{2}-\varphi_1\right) + \cos^2\left(\frac{\pi}{4}+\frac{\pi}{2}+\varphi_1\right) + \cos^2\left(\frac{\pi}{4}+\varphi\right) = 2. \tag{9}$$

$$\sum_1^4\cos^4\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_i\right) = \cos^4\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right) + \cos^4\left(\frac{\pi}{4}+\varphi_1\right) + \sin^4\left(\frac{\pi}{4}+\varphi_1\right) + \sin^4\left(\frac{\pi}{4}-\varphi_1\right). \tag{10}$$

Setzt man $\frac{\pi}{4} - \varphi = \psi$, so findet man

$$\sum_1^4 \cos^4\left(\frac{\pi}{4} - \varphi_i\right) = \cos^4\psi + \sin^4\psi + \cos^4\left(\frac{\pi}{2} - \psi\right) + \sin^4\left(\frac{\pi}{2} - \psi\right) = 2(\cos^4\psi + \sin^4\psi) \quad (11)$$

und da

$$\cos^2 A = \tfrac{1}{3}, \quad \sin^2 A = \tfrac{2}{3}, \quad (\sin A \cos A)^2 = \tfrac{2}{9} \quad (12)$$

ist, so erhält man die Summe mit Berücksichtigung der Formeln (9), (10), (11) und (12)

$$\sum_1^8 \cos^4\psi_i = \tfrac{8}{9}\{\cos^4\varsigma + 6(\cos\varsigma\sin\varsigma)^2 + 2\sin^4\varsigma(\cos^4\varphi + \sin^4\varphi)\}. \quad (13)$$

Also wird das Potential

$$V = -\frac{\mu^3 m^2}{\gamma^3}\frac{l^3}{\gamma^2}\frac{35}{2}\cdot\frac{8}{9}\{\cos^4\varsigma + 6(\cos\varsigma\sin\varsigma)^2 + 2\sin^4\varsigma(\cos^4\varphi + \sin^4\varphi)\}. \quad (14)$$

Nun haben wir die Energiegleichung

$$V - V_0 = -\int^{\Theta} m\mu g \cdot H d\cos\Theta, \quad (15)$$

wobei H das äußere Feld bedeutet.

Durch Variation erhält man zwei Gleichungen:

$$\frac{\partial V}{\partial \varsigma} = -H\frac{\partial\cos\Theta}{\partial\varsigma}\cdot m\mu g, \quad (16)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \varphi} = -H\frac{\partial\cos\Theta}{\partial\varphi}\cdot m\mu g. \quad (17)$$

Der Winkel des Moments gegen das äußere Feld sei der Winkel Θ. Der Winkel der Projektionslinie des Magnetfeldes auf der x—y-Ebene gegen die x-Achse sei mit ψ, der Winkel des äußeren Feldes gegen die z-Achse mit ω bezeichnet. Nach einer Regel aus der sphärischen Trigonometrie wird dann

$$\cos\Theta = \cos\omega\cos\varsigma + \sin\omega\sin\varsigma\cos(\varphi - \psi). \quad (18)$$

Die Glieder der Gleichungen (16) und (17) sind mit den Formeln (14) und (18) zusammen genommen.

$$\frac{\partial V}{\partial\varsigma} = -c\{-4\cos^3\varsigma\sin\varsigma + 12(\sin\varsigma\cos^3\varsigma - \cos\varsigma\sin^3\varsigma) + \gamma\sin^3\varsigma\cos\varsigma(\cos^4\varphi + \sin^4\varphi)\}, \quad (19)$$

$$\frac{\partial\cos\vartheta}{\partial\varsigma} = -\cos\omega\sin\varsigma + \sin\omega\cos\varsigma\cos(\varphi - \psi), \quad (20)$$

$$\frac{\partial V}{\partial\varphi} = -2c\sin^4\varsigma(4\sin^4\varphi\cos\varphi - 4\cos^4\varphi\sin\varphi) = 2c\sin^4\varsigma\sin 4\varphi, \quad (21)$$

$$\frac{\partial\cos\vartheta}{\partial\varphi} = -\sin\omega\sin\varsigma\sin(\varphi - \psi), \quad (22)$$

wobei die Konstante c

$$c = \frac{\mu^2 m^2}{\gamma^3} \frac{l^2}{\gamma^2} \frac{35}{2} \frac{8}{9} \tag{23}$$

ist. Hier ist l die effektive Länge des Atomdipols und m die Größe des Moments.

$$\begin{aligned}\frac{\partial V}{\partial \varsigma} &= -c\{-4\cos\varsigma\sin\varsigma(1-\sin^2\varsigma)+12\cos\varsigma\sin\varsigma(1-2\sin^2\varsigma)\\ &\quad +8\sin^3\varsigma\cos\varsigma(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)\}\\ &= -c\{[4\cos\varsigma-24\cos\varsigma+8\cos\varsigma\cdot(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)]\sin^3\varsigma+8\sin\varsigma\cos\varsigma\}\\ &= -c\{[-20\cos\varsigma+8\cos\varsigma(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)]\sin^3\varsigma+8\sin\varsigma\cos\varsigma\}\cdot \end{aligned} \tag{24}$$

Setzt man jetzt $\varphi - \psi = \Delta$ in die Formel (20) ein, so wird die Formel (16) mit Berücksichtigung der Formeln (20) und (24)

$$\begin{aligned}&c\{[20\cos\varsigma-8\cos\varsigma(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)]\sin^3\varsigma-8\sin\varsigma\cos\varsigma\}\\ &\quad = m\mu g\cdot H\cdot(\cos\omega\sin\varsigma-\sin\omega\cos\varsigma\cos\Delta).\end{aligned} \tag{25}$$

Wenn man die Formel (25) umformt und die Konstante

$$c/m\,\mu\,g = m\cdot\text{const} = C \tag{26}$$

bezeichnet, so erhält man

$$\begin{aligned}&c[20\cos\varsigma-8\cos\varsigma(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)]\sin^3\varsigma\\ &\quad = 8c\sin\varsigma\cos\varsigma+H\cdot(\cos\omega\sin\varsigma-\sin\omega\cos\varsigma\cos\Delta).\end{aligned} \tag{27}$$

Unter Berücksichtigung der Formeln (17), (21) und (26) erhält man die Formeln

$$2c\sin^4\varsigma\sin 4\varphi = H\sin\omega\sin\varsigma\sin(\varphi-\psi) = H\sin\omega\sin\varsigma\sin\Delta, \tag{28}$$

$$\sin^3\varsigma = \frac{H}{2c}\frac{\sin\omega\sin\Delta}{\sin 4\varphi} = D. \tag{29}$$

Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} c[20-8(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)]D+H\sin\omega\cos\Delta &= A,\\ 8c &= B,\\ H\cos\omega &= E,\\ \sin^3\varsigma &= D.\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Durch Umformung der Formel (27) erhält man dann

$$A\cos\varsigma - B\sin\varsigma\cos\varsigma = E\sin\varsigma. \tag{31}$$

Die Lösung ist

$$\left.\begin{aligned} (A-B\sin\varsigma)\cos\varsigma &= E\sin\varsigma,\\ (A-B\sin\varsigma)^2\cos^2\varsigma &= E^2\sin^2\varsigma,\\ -B^2\sin^4\varsigma+2AB\sin^3\varsigma+(B^2-A^2-E^2)\sin^2\varsigma-2AB\sin\varsigma+A^2 &= 0,\\ -B^2D\sin\varsigma+2ABD+(B^2-A^2-E^2)D^{2/3}-2ABD^{1/3}+A^2 &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Wir vereinfachen die Formel (30) für das große äußere Feld und erhalten:

$$\left.\begin{aligned} A &= H\sin\omega, \\ B &= 8c, \\ E &= H\cos\omega, \\ D &= \sin^2\Delta, \\ B^2 &= 0,\ \cos\Delta = 1. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Ebenso wird die Formel (32) vereinfacht für das große äußere Feld

$$2ABD - (A^2+E^2)D^{2/3} - 2ABD^{1/3} + A^2 = 0. \tag{34}$$

Da die Produkte AB gegen A^2 und E^2 klein sind, so erhält man als nullte Lösung

$$(A^2+E^2)D^{2/3} = A^2, \tag{35}$$

$$D^{2/3} = \frac{A^2}{A^2+E^2} = \frac{H^2\sin^2\omega}{(H\sin\omega)^2+(H\cos\omega)^2} = \sin^2\omega, \tag{35'}$$

$$D^{1/3} = \sin\varsigma = \sin\omega. \tag{36}$$

Als erste Lösung ergibt sich aus der Formel (34)

$$D^{2/3} = \frac{-1}{A^2+E^2}[-A^2+2AB\sin\omega-2AB\sin^2\omega], \tag{37}$$

also

$$\sin\varsigma = D^{1/3} = \sqrt{\frac{A^2-2AB\sin\omega\cos^2\omega}{A^2+E^2}} \tag{37a}$$

und nach Einsetzen der Formeln (33)

$$\sin\varsigma = \sqrt{\frac{(H\sin\omega)^2-2(H\sin\omega)\cdot 8c\sin\omega\cos^2\omega}{H^2}}. \tag{37b}$$

Als erste Lösung findet man

$$\sin\varsigma = \sin\omega\sqrt{1-\frac{16c\cos^2\omega}{H}} = \sin\omega\left(1-\frac{8c\cos^2\omega}{H}\right). \tag{38}$$

$$\begin{aligned}\cos\Theta &= \cos\omega\cos\varsigma + \sin\omega\sin\varsigma\cos\Delta = \cos\omega\cos(\varsigma-\omega+\omega) \\ &\quad + \sin\omega\cdot\sin\varsigma\cos\Delta = \cos^2\omega\cos\Theta + \sin\omega\sin\varsigma\cos\Delta \\ &\quad + \cos\omega\sin\Theta\sin\omega,\end{aligned} \tag{39}$$

also

$$\cos\Theta\sin^2\omega = \sin\omega\cdot\sin\varsigma. \tag{40}$$

Nach der Formel (38) wird

$$\cos\Theta = 1 - \frac{8c\cos^2\omega}{H}, \quad c = \frac{\mu m}{\gamma^2}\frac{l^2}{\gamma^2}\frac{35}{4}\cdot\frac{8}{9}. \tag{41}$$

Setzt man $8c = mk$, so erhält man

$$k = \frac{\mu}{\gamma^2}\frac{l^2}{\gamma^2}\frac{35}{4}\cdot\frac{8}{9}\cdot 8, \tag{42}$$

$$\cos\Theta = 1 - \frac{mk\cos^2\omega}{H}. \tag{43}$$

§ 3. Jetzt gilt es statistisch zu rechnen. Die Energie des Austausches, die von Heitler abgeleitet wurde, ist elektrischer Natur. Heisenberg hatte in seiner Theorie über den Ferromagnetismus diese Energie benutzt; das ist mit dem Gliede, das Weiss in seiner Theorie hatte, im wesentlichen identisch. Heisenberg meint, daß der Elektronenspin bei dem Pauliprinzip die parallele und die antiparallele Stellung in der Richtung des äußeren Feldes einnimmt. Das ist aber deshalb falsch, weil die Energie nach Heitler elektrischer Natur ist. Durch die Statistik ist lediglich die Größe der Magnetonenzahl bestimmt, nichts weiter. Nach der Theorie Ewing-Honda-Okubo ist die Magnetonenzahl von der Temperatur unabhängig. Auch das ist falsch. Wir nehmen an, daß die Magnetonenzahl durch die Temperatur bestimmt wird, wie es Weiss und Heisenberg in ihrer Theorie meinen, und daß die Richtung des Spin durch die Wechselwirkungsenergien von Nachbaratomen und dem äußeren Felde bestimmt wird. Wir betrachten jetzt die Komponente des Spins. Zum Verständnis der nachfolgenden Formeln ist für den Leser die Kenntnis des Beitrages von W. Heisenberg* über Ferromagnetismus und zum Verständnis der Tatsachen die Kenntnis des Beitrags von K. Honda** über Ferromagnetismus notwendig. Die Energie von Heitler ist gegeben durch

$$E = -ZJ_0\frac{\varsigma^2+\varsigma}{2n} - \varsigma\mu gH\cos\Theta; \tag{44}$$

die Zustandssumme durch

$$S = F\int_0^\pi \sin\omega\, d\omega \sum_{\varsigma=i}^{n} e^{\frac{zJ_0}{2nkT}(\varsigma^2+\varsigma)+\frac{\varsigma\mu gH}{kT}\cos\Theta}\cdot\left\{\binom{2n}{n+\varsigma}-\binom{2n}{n+\varsigma+1}\right\}. \tag{45}$$

---

* W. Heisenberg, l. c.
** K. Honda, l. c.

Als Magnetisierung muß man setzen:

$$\left.\begin{aligned}\overline{\mathfrak{n}\cos\Theta} &= \frac{\int_0^\pi \sin\omega\, d\omega \sum_0^n \varsigma \cos\Omega\, e^{\frac{z J_0}{2nkT}(\varsigma^2+\varsigma)+\frac{\varsigma\mu g H}{kT}\cos\omega}\cdot\left|\binom{2n}{n+\varsigma}-\binom{2n}{n+\varsigma+1}\right|}{\int_0^\pi \sin\omega\, d\omega \sum_0^n e^{\frac{z J_0}{2nkT}(\varsigma^2+\varsigma)+\frac{\varsigma\mu g}{kT}\cos\omega}\cdot\left|\binom{2n}{n+\varsigma}-\binom{2n}{n+\varsigma+1}\right|}\\ &= \frac{\partial}{\partial\alpha}\log\int_0^\pi \sin\omega\, d\omega \sum e^{\beta^2(\varsigma^2+\varsigma)+\varsigma\cos\vartheta\cdot\alpha}\left|\binom{2n}{n+\varsigma}-\binom{2n}{n+\varsigma+1}\right|,\\ \alpha &= \frac{\mu g H}{kT},\quad \beta = \frac{z J_0}{2nkT}.\end{aligned}\right\} \quad (46)$$

Durch Kombination der Formeln (43) und (45) erhält man

$$S = \sum F e^{\beta(m^2+m)+m\alpha}\int \sin\omega\, d\omega\, e^{-\frac{m\alpha\cdot mk}{H}\cos^2\omega}\cdot\left|\binom{2n}{n+m}-\binom{2n}{n+m+1}\right|, \quad (47)$$

also

$$\frac{1}{2}\int_0^\pi \sin\omega\, d\omega\, e^{-\frac{m\alpha mk}{H}\cos^2\omega} = \frac{1}{2}\int_0^\pi \sin\omega\, d\omega\left(1-\frac{m\alpha mk}{H}\cos^2\omega\right)$$

$$= 1-\frac{m\alpha mk}{H}\cdot\frac{1}{3} = e^{-\frac{m\alpha\cdot mk}{H}\frac{1}{3}} \quad (48)$$

und somit

$$S = F\sum_0^n e^{\beta(m^2+m)+m\alpha\left(1-\frac{mk}{H}\frac{1}{3}\right)}\cdot\left|\binom{2n}{n+m}-\binom{2n}{n+m+1}\right|. \quad (49)$$

Jetzt kann man m im Mittelwert entwickeln

$$S = \sum_0^n F e^{\beta\left(m_0^2+2m_0(m-m_0)+m\right)+m\alpha\left(1-\frac{m_0 k}{H}\frac{1}{3}\right)}\cdot\left|\binom{2n}{n+m}-\binom{2n}{n+m+1}\right|, \quad (50)$$

$$S_1 = \sum_0^n F e^{\beta(2m_0+1)m+m\overline{\cos\Theta}\alpha}\cdot\left|\binom{2n}{n+m}-\binom{2n}{n+m+1}\right|$$

wobei

$$\overline{\cos\Theta} = 1-\frac{m_0 k}{H}\frac{1}{3} \quad (51)$$

ist. Da die Glieder der Minuspotenz von m klein sind, kann man ohne wesentliche Änderung mit Hinzunahme der Formel

$$S_2 = \sum_{m=-1}^{-n} F e^{\beta(2m_0+1)m+m\overline{\cos\Theta}\alpha}\cdot\binom{2n}{n+m}$$

$$-\sum_{m+1=0}^{-n} F e^{\left(\beta(2m_0+1)+\alpha\overline{\cos\Theta}\right)(m+1-1)}\cdot\binom{2n}{n+m+1} \quad (52)$$

die Zustandssumme erhalten:

$$S_1 + S_2 = F\left(1 - e^{-\left(\beta(2m_0+1) + \alpha\overline{\cos\theta}\right)}\right) \sum_{m=-n}^{n} \binom{2n}{n+m} e^{\left(\beta(2m_0+1) + \alpha\overline{\cos\theta}\right)m}; \quad (53)$$

dann findet man bei Vernachlässigung der kleinen Glieder

$$\overline{m\cos\theta} = \frac{\partial \log(S_1 + S_2)}{\partial \alpha} = \overline{\cos\theta}\, n \operatorname{tgh}\left(\frac{\beta(2m_0+1) + \alpha\overline{\cos\theta}}{2}\right).^{*} \quad (54)$$

Setzt man $\overline{m\cos\vartheta} = \sigma$, so erhält man

$$\overline{\cos\vartheta} = 1 - \frac{m_0 k}{H}\frac{1}{3} = 1 - \frac{m_0 k'}{H}, \quad k' = \frac{k}{3},$$

also wird

$$\sigma = n\left(1 - \frac{m_0 k'}{H}\right)\operatorname{tgh}\left(\frac{\beta\sigma}{1 - \frac{m_0 k'}{H}} + \frac{1}{2}\beta\right), \quad (55)$$

also

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= n\left(1 - \frac{\sigma k'}{H}\right)\operatorname{tgh}\left(\beta\left(\sigma + \frac{1}{2}\right) + \beta\frac{\sigma^2 k'}{H}\right), \\ k' &= \frac{\mu}{\gamma^3}\frac{l^2}{\gamma^2}\frac{35}{4}\cdot\frac{8}{9}\cdot\frac{8}{3}. \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

Wir beobachten als Magnetisierung den Wert von σ. Also ist die Magnetisierung von der Temperatur und auch von dem äußeren Felde abhängig.

Da tgh ϑ in der gewöhnlichen Temperatur praktisch gleich 1 und konstant ist, so erhält man mit Vereinfachung die Formel

$$\sigma = n\left(1 - \frac{nk'}{H}\right). \quad (57)$$

Diese Formel ist mit der Formel von Steinhaus und Gumlich** identisch, die aus der Gansschen Theorie abgeleitet wurde. Da diese Formel auch aus der Theorie Ewing-Honda-Okubo abgeleitet worden ist, so erkennt man den Zusammenhang der beiden Theorien. Wie in der Formel (56) gezeigt wurde, ist die Magnetisierung von der Temperatur und dem äußeren Felde abhängig. Also ist die Magnetisierung in der absoluten Nulltemperatur abhängig von dem äußeren Felde. Das Fehlen dieser Tatsache bemängelt Honda an der Weiss-Heisenbergschen Theorie.

Ich möchte zum Schluß Herrn Prof. W. Heisenberg meinen herzlichsten Dank für seine Hinweise ausdrücken.

* W. Heisenberg, l. c.

** W. Steinhaus u. E. Gumlich, Handbuch der Physik, Bd. XV, S. 171.

Die Mechanik des Materieteilchens in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **Myron Mathisson** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Dezember 1930.)

Allgemeines. — Linearisierung der Maxwell-Einsteinschen Gleichungen auf Euklidischem Untergrund. — Retardierte Größen als Linienfunktionen. — Verwendung der Diracschen δ-Funktion zur Berechnung von Divergenzen. — Das Rechenverfahren. — Die Gravitationspotentiale eines beliebig bewegten geladenen Materieteilchens in erster Näherung. — Die mechanischen Gleichungen mit Strahlungsdämpfung. — Das Bewegungsproblem der allgemeinen Relativitätstheorie: Konstanz von Ladung und Masse, Eindeutigkeit der Potentiale, Bedingungen im Unendlichen. — Zusammenfassung.

§ 1. In der vorliegenden Arbeit werden die mechanischen Grundgleichungen für das geladene Materieteilchen aus den Einsteinschen Gravitationsgleichungen abgeleitet. Dabei werden keine beschränkenden Voraussetzungen über die Strahlung und die Beschleunigung des Teilchens eingeführt. Um dies Resultat zu erreichen, wird man nicht bloß mit den Differentialgleichungen, sondern mit deren Lösungen — den Potentialen — rechnen müssen, unter Zugrundelegung eines mathematisch übersichtlichen Näherungsverfahrens. Es versteht sich von selbst, daß man dabei von quasistationären Verallgemeinerungen der Ruhpotentiale keinen Gebrauch machen darf: quasistationäre Betrachtungen haben ja überhaupt nur bei Vernachlässigung der Strahlung einen Sinn.

Wenn in unseren Ausführungen von Singularitätslinien der Potentiale als Materielinien gesprochen wird, so wird dabei die mathematische Form der Potentiale außerhalb gewisser Weltröhren gemeint, wie man etwa vom Newtonschen Potential einer homogenen Kugel sagt, daß es außerhalb der Kugel durch eine Funktion dargestellt wird, die im Kugelmittelpunkt singulär wird. Die Singularitätsauffassung der Materie wird von manchen Physikern deshalb bevorzugt, weil sie die Frage nach der räumlichen Struktur des Teilchens am einfachsten und am radikalsten löst, indem sie das Teilchen jeder Struktur beraubt, und weil die jenseits des Feldes stehende Singularität der Träger der Individualität des Teilchens dem Felde gegenüber und der Konstanz von Ladung und Masse zu sein scheint. Daß eine Annahme über die Art der Singularität die Fähigkeit des Teilchens, sich dem äußeren Feldverlauf anzupassen, verringern kann, wird dabei als eine wünschenswerte Gefahr empfunden in Anbetracht sich eröffnender Quantenmöglichkeiten.

Diese Gesichtspunkte sind recht unbestimmt. Eine präzise Fassung des Bewegungsproblems der allgemeinen Relativitätstheorie wird sich erst bei der Diskussion unserer Resultate am Ende dieser Arbeit bequem gewinnen lassen.

§ 2. Wir führen den grundsätzlichen Begriff des *Untergrundes* folgendermaßen ein. Es sei möglich, die Komponenten des Maßtensors für alle Punkte eines Weltbereichs als eine Summe $g_{ik} + \gamma_{ik}$ darzustellen, wobei γ_{ik} als klein angenommen werden möge und (g_{ik}) den Maßtensor eines gewissen Riemannschen Weltbereichs W_4 darstellt. Die metrische Mannigfaltigkeit W_4 werden wir den Untergrund nennen und (γ_{ik}), wie auch die elektromagnetischen Potentiale φ_i, als *Tensorfelder in* W_4 betrachten. Das Herauf- und Herunterziehen der Indizes werden wir auf die Metrik des Untergrundes beziehen. Die Einstein-Maxwellschen Gleichungen werden wir nach den γ_{ik} entwickeln und daraus eine Reihe Näherungsgleichungen steigender Ordnung in bezug auf die γ_{ik} gewinnen. Die Gleichungen und ihre Lösungen werden jedenfalls in einer nahen Umgebung der Teilchen ihren Sinn verlieren, da wohl anzunehmen ist, daß unsere Entwicklungen in dieser Umgebung nicht mehr konvergieren. Es seien daher die einzelnen Teilchen unserem Weltbereich W_4, der sonst die ganze unendliche Welt umfaßt, durch enge, voneinander getrennte, die Welt in zeitartig unendlicher Erstreckung durchsetzende Röhren entzogen.

Die Lösungen unserer Gleichungen sollen im Weltgebiet W_4, in welchem keine Materie vorhanden ist, absolut glatt sein, d. h. stetig sein und stetige Ableitungen beliebiger Ordnung haben. Für das Innere der Materieröhren dürfen unsere Lösungen als ungültig angesehen werden. Trotzdem werden sich für gewisse innerhalb der Röhren laufende zeitartige Weltlinien einschränkende Gleichungen ergeben. Diese Weltlinien werden wir als Singularitätslinien kennzeichnen, da unsere Potentiale von endlicher Näherungsordnung, rein analytisch genommen, auch innerhalb der Röhren bestimmt sein werden, auf den Singularitätslinien aber Pole (und andere Besonderheiten) haben werden. Von den Singularitätslinien setzen wir voraus, daß ihre Röhrengebiete voneinander getrennt sind und daß in allen ihren Punkten eine kleine (aber endliche) Sehne (Δx_i) nach dem entsprechenden Bogen $\Delta s = g_{ik} \Delta x^i \Delta x^k$ entwickelt werden kann.

Es kann seltsam erscheinen, daß eine ganz bestimmte Linie innerhalb der Röhre durch die Verhältnisse außerhalb der Röhre beeinflußt wird. Man beachte aber, daß durch das Hinschreiben der elektrodynamischen Potentiale, mit welchen wir die nullte Approximation erledigen, eine „Zen-

trierung" vorgenommen wird, da diese Potentiale auf ganz bestimmten zeitartigen Weltlinien Pole haben. Wir werden in dieser Arbeit den Fall *eines Euklidischen Untergrundes* betrachten und Gleichungen niedrigster Ordnung in bezug auf die γ_{ik} benutzen. Vom Koordinatensystem setzen wir voraus, daß in ihm die g_{ik} konstant sind, von den γ_{ik} aber, daß sie im räumlich-Unendlichen verschwinden. Unser Gleichungssystem wird in die gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen (nullter Ordnung) und in die Einsteinschen Gravitationsgleichungen in erster Näherung

$$\Box \psi_{ik} + \frac{\partial z_i}{\partial x^k} + \frac{\partial z_k}{\partial x^i} - g_{ik}\frac{\partial z^r}{\partial x^r} = -2\varkappa T_{ik},\ z_i = \frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k},\ \psi_i^k = \gamma_i^k - \tfrac{1}{2}\delta_i^k \gamma_r^r,$$

aufspalten. Auch für die weiteren Näherungsordnungen auf Euklidischem Untergrund stimmen die linken Seiten der Gleichungen mit den linken Seiten der nullten bzw. der ersten Näherung überein. Auf den rechten Seiten werden Ausdrücke hinzukommen, die sich aus der Entwicklung der elektromagnetischen und der Gravitationsgleichungen nach den γ_{ik} ergeben. Für jede Näherungsstufe wird man eine lineare Gleichung zu lösen haben, da die rechte Seite sich als durch die vorhergehenden Näherungen bestimmt erweisen wird.

Die Einführung des Euklidischen Untergrundes bedeutet nicht, daß man zur speziellen Relativitätstheorie zurückkehrt. Unser Untergrund spielt vielmehr die Rolle einer Hilfsmetrik, die für das Koordinatensystem eingeführt wird. Ein Stück Riemannscher Welt kann, unter ziemlich weiten Voraussetzungen, immer in bezug auf einen beliebigen Untergrund durch Reihenentwicklungen dargestellt werden. Es ist aber für unseren Untergrund wesentlich, daß er die ganze Welt umfaßt (mit Ausschluß der Röhren) und — vor allem — daß er eine in allen Punkten homogene Lösung der Gravitationsgleichungen der leeren Welt, $R_{ik} = 0$, darstellt.

§ 3. Wir gehen nun zu den Formeln über. Für eine Riemannsche Mannigfaltigkeit gilt die ohne weiteres verständliche Variationsformel

$$\frac{1}{2}\delta\int_1^2 Q\,dt = [q_i\,\delta x^i]_1^2 - \int_1^2 \left(\frac{dq_i}{dt} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x^i}q^\alpha q^\beta\right)\delta x^i\,dt,\ q^i = \frac{dx^i}{dt},\ Q = g_{ik}q^i q^k.$$

Dabei bedeutet t für die Anfangskurve irgendeinen Parameter, (δx^i) ist die kleine Verschiebung, durch welche die Anfangskurve in die variierte Nachbarkurve übergeht. Die δx^i verschwinden nicht an den Enden, woraus eben der Ausdruck

$$[q_i\,\delta x^i]_1^2 = (q_i\,\delta x^i)_2 - (q_i\,\delta x^i)_1$$

entspringt. Ist die Anfangskurve sowie die variierte Kurve eine geodätische Nullinie, so ergibt unsere Variationsformel

$$[q_i \delta x^i]_1^2 = 0. \tag{1}$$

Die Vektoren (q^i) in den Punkten 1 und 2 gehen durch Parallelverschiebung längs der Nullinie ineinander über.

Wir stellen uns nun hinsichtlich der Tensorrechnung auf den Boden der speziellen Relativitätstheorie. Wir betrachten also die Welt als eine Euklidische mit der metrischen Fundamentalform $g_{ik}\, dx^i\, dx^k$. Von unserem Koordinatensystem setzen wir nur voraus, daß es linear ist, d. h. daß es durch lineare Transformation normalisiert werden kann, so daß die nicht verschwindenden g_{ik} die Werte bekommen:

$$g_{00} = 1, \quad g_{ii} = -1, \quad i = 1, 2, 3.$$

Es sei durch einen in die Zukunft weisenden Vektor die Richtung Vergangenheit—Zukunft für alle zeitartigen Richtungen festgelegt. Es sei eine zeitartige Weltlinie gegeben und auf ihr ein Anfangspunkt P_0. Die Eigenzeit s für irgendeinen Punkt P der Weltlinie wird in bezug auf P_0 durch die Länge des Bogens P_0P bestimmt sein, positiv oder negativ angesehen, je nachdem der Vektor $\overrightarrow{P_0P}$ in die Zukunft oder in die Vergangenheit weist. In einem nicht auf der Weltlinie gelegenen Aufpunkt O konstruieren wir den in die Vergangenheit geöffneten Nullkegel $\mathfrak{K}(O)$. Unsere Weltlinie wird von der Kegelmantelfläche in einem Punkte P geschnitten. Es wird durch diese Konstruktion dem Weltpunkt $O(x)$ ein Skalar s und ein Vektor $\overrightarrow{OP}$ zugeordnet. Der erstere ist durch die Länge des Bogens P_0P mit entsprechendem Vorzeichen, der letztere durch eine auf P gerichtete Mantellinie unseres Nullkegels gegeben. Wir denken uns dieselbe Konstruktion für alle Punkte unserer Welt ausgeführt, wodurch ein Skalarfeld $s(x)$ und ein Vektorfeld mit den Komponenten $l^i(x)$ bestimmt werden, die aus einer Weltlinie entspringen (l^i sind die Komponenten von $\overrightarrow{OP}$). Es handelt sich nun um die Differentialquotienten $\frac{\partial s}{\partial x^i}, \frac{\partial l_i}{\partial x^k}$.

Um zu diesen zu gelangen, wollen wir von der Formel (1) Gebrauch machen. Es sei, in unserer Euklidischen Welt, $O(x)$ der Punkt 1, der ihm durch die Kegelkonstruktion auf der Weltlinie zugeordnete Punkt P der Punkt 2. Im Punkte O', der aus O durch die beliebige infinitesimale Verschiebung (δx^i) entspringt, führen wir dieselbe Kegelkonstruktion aus und finden auf unserer Weltlinie den Punkt P', der aus P durch eine Verschiebung $(u^i \delta s)$ entspringt, wobei (u^i) die Geschwindigkeit im Punkte P

ist. Nehmen wir als q^i in der Formel (1) die Komponenten l^i des Nullvektors $\overrightarrow{OP}$, so ist

$$l_i \delta x^i - l_i u^i \delta s = 0.$$

Da aber $\delta s = \frac{\partial s}{\partial x^i} \delta x^i$ ist, so bekommen wir, indem wir $l_r u^r = n$ setzen,

$$\frac{\partial s}{\partial x^i} = \frac{l_i}{n}. \tag{2}$$

Das dem Punkte O' zugeordnete $(l^i + \delta l^i)$ läßt sich leicht durch (l^i) und (δx^i) ausdrücken:

$$l^i + \delta l^i = l^i - \delta x^i + u^i \delta s, \text{ d. h. } \delta l^i = \left(u^i \frac{\partial s}{\partial x^r} - \delta^i_r\right) \delta x^r.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial l^i}{\partial x^k} = -\delta^i_k + \frac{u^i l_k}{n}. \tag{3}$$

Es sei $f(s)$ eine auf der Weltlinie gegebene Funktion der Bogenlänge. Von solchen Funktionen der Bogenlänge werden wir Funktionen des Weltpunktes durch die Kegelkonstruktion ableiten, indem wir dem Weltpunkt $O(x)$ den Wert der Funktion im zugeordneten Punkte P auf der Weltlinie zuschreiben. Wir werden die ursprüngliche und die abgeleitete Funktion mit demselben Symbol $f(s)$ bezeichnen. Die beiden Funktionen haben auf der Weltlinie denselben Wert. Bezeichnen wir Ableitungen nach der Bogenlänge durch Punkte, so ist

$$\frac{\partial f}{\partial x^i} = \dot{f} \frac{l_i}{n}.$$

Ist $f(s)$ einer Komponente der Geschwindigkeit gleich, so haben wir

$$\frac{\partial u_i}{\partial x^k} = \frac{\dot{u}_i l_k}{n}$$

und daher

$$\frac{\partial n}{\partial x^i} = -u_i + \frac{l_i}{n}(1 + p), \quad p = l_r \dot{u}^r. \tag{4}$$

§ 4. In den von uns abgeleiteten Differentiationsregeln sind die vier Koordinaten gleichberechtigt. Der Gebrauch unserer Formeln ist recht einfach. Dafür ein paar Beispiele, die später wichtig werden.

Aus dem auf der Weltlinie gegebenen Vektor $e_i(s)$ bilden wir den Weltvektor

$$\varphi_i(x) = \frac{e_i}{n}.$$

Für die Divergenz

$$z = \frac{\partial \varphi^i}{\partial x^i}$$

berechnen wir

$$z = \frac{\dot{e}_i l^i}{n^3} + \frac{e_i u^i}{n^2} - \frac{e_i l^i}{n^3}(1 + p).$$

Soll nun in allen Weltpunkten $z = 0$ sein, so haben wir für den Summanden von der Ordnung $1/n^2$

$$\frac{e_i}{n^3}\left(u^i - \frac{l^i}{n}\right) = 0.$$

Der eingeklammerte Vektor ist zu (u^i) orthogonal. Für verschiedene l^i ist er jedem beliebigen Vektor des zu (u^i) orthogonalen Raumes gleich. Da nun (e^i) zu allen Vektoren dieses Raumes orthogonal sein darf, so hat es keine zu (u^i) orthogonale Komponente, ist also von der Gestalt $(e u^i)$. Dann ist aber

$$z = \frac{\dot{e}}{n}.$$

Es muß also $e = \text{const}$ sein. Für die Weltlinie hat die Bedingung $z = 0$ zu keinen Beschränkungen geführt.

Anders ist es aber mit der Beziehung

$$z_i \equiv \frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k} = 0,$$

wobei ψ_{ik} aus dem auf der Weltlinie gegebenen symmetrischen Tensor durch die Formel

$$\psi_{ik}(x) = \frac{m_{ik}(s)}{n}$$

definiert ist. Es ist

$$z_i \equiv \frac{1}{n^3}\left[l^a l^r (\dot{m}_{ia} u_r - m_{ia} \dot{u}_r) + l^r (m_{ia} u^a u^r - m_{ir})\right] = 0.$$

Diese Gleichung zerfällt in die folgenden zwei:

$$m_{ir} - m_{ia} u^a u^r = 0, \quad \dot{m}_{ia} u_r - m_{ia} \dot{u}_r = 0.$$

Die erste Tensorgleichung, auf Ruhe in bezug auf (u^i) transformiert, ergibt $m_{ir} = 0$ für $r \neq 0$. Da m_{ik} symmetrisch ist, so heißt es, daß $m_{ik} = M u_i u_k$ ist, wo M zunächst eine Funktion der Bogenlänge ist. Die zweite Tensorgleichung gibt, wegen $(u\dot{u}) = 0$, $\dot{m}_{ia} = 0$, woraus folgt

$$M \dot{u}_i + \dot{M} u_i = 0.$$

Durch Multiplikation mit u^i erhalten wir

$$\dot{M} = 0, \quad M = \text{const.}$$

Dann aber muß $M\dot{u}_i = 0$, d. h. $\dot{u}_i = 0$ sein. Die Bedingung $z_i = 0$ hat somit die mögliche Weltlinie zu einer Geraden bestimmt und der Funktion m_{ik} die Gestalt const $u_i u_k$ vorgeschrieben. Es ist klar, daß durch diese Einschränkungen die Gleichung $z_i = 0$ tatsächlich zu einer Identität wird.

Es sei bemerkt, daß die Funktion

$$\psi(x) = \frac{f(s)}{n}$$

die Wellengleichung

$$\Box \psi = 0 \quad \left(\Box = g^{ik} \frac{\partial^2}{\partial x^i \partial x^k}\right)$$

identisch erfüllt, wie man durch direkte Berechnung mit Anwendung unserer Differentiationsformeln leicht nachprüft. Man sieht es aber am einfachsten ein, indem man bemerkt, daß ψ ein retardiertes Potential darstellt.

§ 5. Die Gleichung

$$\Box \psi = T \tag{5}$$

wird durch ein retardiertes Potential gelöst:

$$\psi = \frac{1}{4\pi} \int \frac{T_{t-r}}{r} dV \tag{6}$$

($x^0 = t$ und $x^1 x^2 x^3$ sind orthogonale Weltkoordinaten; $dV = dx^1 dx^2 dx^3$). Wir wollen nun diese Lösung für unsere Zwecke umformen.

Es seien in einem m-dimensionalen Euklidischen Raume p kontravariante Vektoren mit den Komponenten

$$\overset{\lambda}{1}, \overset{\lambda}{2}, \ldots, \overset{\lambda}{p}, \quad 1 \leqq p \leqq m, \qquad \lambda = 1, 2, \ldots, m$$

gegeben. Die aus diesen Vektoren gebildete, in allen Indexpaaren schiefsymmetrische Tensorgröße mit den Bestimmungsstücken

$$v^{\lambda_1 \ldots \lambda_p} = \frac{1}{p!} \begin{vmatrix} v^{\lambda_1} & \ldots & v^{\lambda_p} \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ v^{\lambda_1} & \ldots & v^{\lambda_p} \end{vmatrix} = \frac{1}{p!} \left(\overset{\lambda_1}{1} \overset{\lambda_2}{2} \ldots \overset{\lambda_p}{p} - \overset{\lambda_1}{2} \overset{\lambda_2}{1} \ldots \overset{\lambda_p}{p} + \cdots \right)$$

nennen wir den von den gegebenen Vektoren aufgespannten p-Vektor. Den Zusammenhang zwischen $v^{\lambda_1 \ldots \lambda_p}$ und den erzeugenden Vektoren werden wir durch eckige Klammern wiedergeben:

$$v^{\lambda_1 \ldots \lambda_p} = \overset{[\lambda_1}{1} \overset{\lambda_2}{2} \ldots \overset{\lambda_p]}{p}.$$

Für beliebige Tensoren setzen wir

$$v_{\dots}^{\dots[\lambda_1 \dots \lambda_p]\dots} = \frac{1}{p!}\left(v_{\dots}^{\dots \lambda_1 [\lambda_2 \dots \lambda_p] \dots} - v_{\dots}^{\dots \lambda_2 \lambda_1 \dots [\lambda_p \dots} + \dots\right).$$

Alle durch die $p!$ verschiedenen Permutationen der eingeklammerten Indizes entstehenden Größen werden summiert, mit einem Plus- oder Minuszeichen, je nachdem die Permutation gerade oder ungerade ist. Durch die Punkte wird angedeutet, daß es auch sonstige Indizes geben kann. Es gilt folgende Entwicklung:

$$v_1^{[\lambda_1} \dots v_p^{\lambda_p]} = \frac{1}{p} v_1^{\lambda_1} v_2^{[\lambda_2} \dots v_p^{\lambda_p]} - \frac{1}{p} v_1^{\lambda_2} v_2^{[\lambda_1} v_3^{\lambda_3} \dots v_p^{\lambda_p]} + \frac{1}{p} v_1^{\lambda_3} v_2^{[\lambda_1} v_3^{\lambda_2} v_4^{\lambda_4} \dots v_p^{\lambda_p]} - \dots \quad (7)$$

Bilden den p-Vektor die infinitesimalen Vektoren mit den Komponenten $d_1 x^\nu, \dots, d_p x^\nu$, so haben wir ein Element. Wir führen die Bezeichnung ein:

$$f^{\lambda_1 \dots \lambda_p} d\tau_p = d_1 x^{[\lambda_1} \dots d_p x^{\lambda_p]}.$$

Wenn das Element $f^{\lambda_1 \dots \lambda_p} d\tau_p$ nicht unter einem Integrationszeichen steht, werden wir $d\tau_p$ gewöhnlich weglassen.

Es sei nun (a^λ) der Einheitsvektor der Zeitachse im Koordinatensystem der Formel (6) und entsprechend (h_i^λ), $i = 1, 2, 3$, die Einheitsvektoren der übrigen Achsen. Wir führen die Bezeichnung ein:

$$A^{\dots} = A^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} = a^{[\lambda_1} h_1^{\lambda_2} h_2^{\lambda_3} h_3^{\lambda_4]}.$$

Es ist

$$A^{\dots} dV = A^{\dots} dx^1 dx^2 dx^3 = a^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]} d\tau_3.$$

Hier ist $f^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} d\tau_3$ das Flächenelement des Vergangenheitskegels, der im Punkte $O(x)$, für welchen $\psi(x)$ sich nach (6) berechnet, seinen Scheitelpunkt hat. Ist (l^i) der von $O(x)$ nach dem Integrationselement gezogene Nullvektor, so ist $r = -l^i a_i$. Es ist aber

$$\frac{a^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]}}{l_i a^i} = \frac{u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]}}{l_i u^i},$$

wobei (u^i) ein beliebiger Geschwindigkeitsvektor ist $(u_i u^i = 1)$. Denn zerlegt man (u^i) parallel zu (a^i) und in der Ebene von $f^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}$, so ist die zweite Komponente für $l_i u^i$, sowie für $u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]}$ belanglos, die Komponente in der (a^i)-Richtung kann man aber im Zähler und im Nenner durch (a^i) ersetzen. Wir können daher die Formel (6) durch die invariante Beziehung ersetzen:

$$-4\pi A^{\dots} \psi(x) = \int u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]} \frac{T}{n} d\tau_3, \quad n = (lu). \quad (8)$$

$A^{\cdots}$ und $u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]}$ sollen gleichen Schraubsinn besitzen. Als $A^{\cdots}$ kann jeder aus normierten Vektoren, die zueinander orthogonal sind, gebildete Viervektor genommen werden. Alle solche Viervektoren gehen durch eine Lorentzabbildung mit der Determinante $+1$ ineinander über. Alle Komponenten $A^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}$ bleiben dabei unverändert.

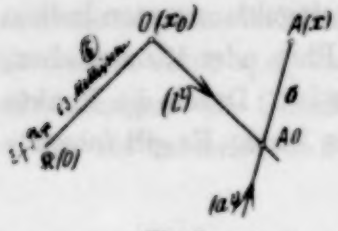


Fig. 1.

Wir wollen die Willkürlichkeit des (u^i)-Feldes dahin ausnutzen, daß wir es als Geschwindigkeitsfeld einer Schar zeitartiger Weltlinien wählen. Zu dieser Schar sollen auch die Weltlinien gehören, die die Wände der Materieröhren erzeugen. Durch jeden Weltpunkt soll eine einzige Linie der Schar hindurchgehen.

Die korrekte Gestalt der Gaußschen Formel in der vierdimensionalen Euklidischen Welt ist die folgende:

$$\int_{\tau_4} f^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} \frac{\partial w^{\mu}}{\partial x^{\mu}} \, d\tau_4 = - \int_{\tau_3} f^{[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} w^{\lambda_4]} \, d\tau_3. \tag{9}$$

Es soll dabei zwischen dem Schraubsinn von $f^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}$ und von $f^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}$ eine Beziehung bestehen, auf die wir nicht eingehen. Diese Formel wird uns den Wert von

$$z_i = \frac{\partial \omega_i^k}{\partial x^k}$$

liefern, wenn ω_{ik} durch die im Sinne von (8) zu verstehenden Formeln

$$4\pi A^{\cdots} \omega_{ik}(x) = \int u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]} \frac{T_{ik}}{n} \, d\tau_3 \qquad (T_{ik} = T_{ki}) \tag{10}$$

gegeben ist. Die Integration umfaßt den ganzen Vergangenheitskegel mit Ausschluß der Gebiete, die im Innern der Materieröhren liegen. Es wird vorausgesetzt, daß in allen Weltpunkten

$$\frac{\partial T_i^k}{\partial x^k} = 0$$

ist.

Um z_i in ein Integral über die Schnittflächen der Röhren mit dem Vergangenheitskegel umzuformen, definieren wir eine Hilfsfunktion φ. Durch jeden Weltpunkt $A(x)$ ziehen wir die zu einem konstanten Vektor (a^i) $(a_i a^i = 1)$ parallele Weltrichtung, die den Kegel in $O(x_0)$ im Punkte A_0 schneidet (Fig. 1). Es sei σ die Länge der zeitartigen Strecke $A_0 A$, positiv oder negativ gerechnet, je nachdem $\overrightarrow{A_0 A}$ in die Zukunft oder in die Vergangenheit weist. Wir setzen

$$\varphi = \frac{\delta(\sigma)}{l_i a^i},$$

wobei die (uneigentliche) Funktion $\delta(x)$ durch die Gleichungen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,\delta(x)\,dx = f(0), \quad \delta(x) = 0 \quad (x \neq 0)$$

definiert ist (Dirac hat sie in die Quantenmechanik eingeführt). Die δ-Funktion kann durch Grenzübergang aus einer eigentlichen Funktion gewonnen werden, und man kann sie ohne Bedenken in den Rechnungen benutzen, als ob sie eine stetige Funktion wäre. Wir ersetzen nun in (10) (u^k) durch (a^k) und drücken ω_i^k mit Hilfe der δ-Funktion durch ein Integral über die ganze Welt (mit Ausschluß der Röhren) aus. Für den Wert von φ ist nur die gegenseitige Lage von $O(x_0)$ und $A(x)$ maßgebend, woraus

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_0^i} + \frac{\partial \varphi}{\partial x^i} = 0$$

folgt. Es ist daher für

$$z_i = \frac{\partial \omega_i^k}{\partial x_0^k}$$

die Umbildung gestattet

$$4\pi A^{\cdots} z_i = \int f^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} \frac{\partial \varphi}{\partial x_0^k} T_i^k \, d\tau_4 = -\int f^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4} \frac{\partial (\varphi T_i^k)}{\partial x^k} \, d\tau_4,$$

da $\dfrac{\partial T_i^k}{\partial x^k} = 0$ ist. Nach der Formel (9) ist also

$$4\pi A^{\cdots} z_i = \int f^{[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} T_i^{\lambda_4]} \varphi \, d\tau_3. \tag{11}$$

Die Integration ist über die Röhrenflächen zu erstrecken, etwa über die „unendlichferne Röhrenfläche", welche die Welt umfaßt. Wir setzen voraus, daß das Integral über das Unendlichferne verschwindet, zufolge entsprechend rascher Abnahme von T_{ik}.

Aus Formel (2) folgt

$$\frac{\partial \tau}{\partial x_0^i} = -\frac{l_i}{(l\,a)}$$

(mit einem Minuszeichen, da in jener Formel die Bogenlänge zum Nullkegel, σ aber vom Nullkegel gerechnet wird). Ist nun ds das Bogenelement einer Weltlinie auf der Röhrenfläche, so hat man, wegen $dx^i = u^i ds$,

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x^i} dx^i = \frac{(l\,u)}{(l\,a)} ds, \quad ds = \frac{(l\,a)}{(l\,u)} d\sigma.$$

Das Flächenelement $f^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}$ der Röhrenwand beträgt $u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3]} d\tau_2 ds$; $f^{\lambda_1 \lambda}$ ist das Element des entsprechenden Querschnitts der Weltlinienfaser auf der Röhrenfläche. Formen wir noch in (11) das Integral über s in ein solches

über σ um und berücksichtigen wir die Integraleigenschaft der δ-Funktion, so bekommen wir endlich

$$4\pi A^{\cdots} z_i = \int u^{[\lambda_1} f^{\lambda_2 \lambda_3} T_i^{\lambda_4]} \frac{1}{(l\,u)}\, d\tau_3. \tag{12}$$

Das Integrationsgebiet ist von den Schnittflächen der Röhren mit dem Nullkegel gebildet.

§ 6. Das System der Einsteinschen Gravitationsgleichungen in erster Näherung zerfällt, wie bekannt, durch passende Koordinatentransformation in zwei Systeme:

$$\tfrac{1}{2} \Box\, \psi_i^k = -\varkappa T_{ik}; \quad \frac{\partial\, \psi_i^k}{\partial\, x^k} = 0$$

(vgl. § 2). Durch diese Zerspaltung wird das Koordinatensystem, wenn man beliebige lineare Transformationen freigibt, bis auf eine Transformation

$$\bar{x}^i = x^i + \xi^i(x)$$

festgelegt, wobei die ξ^i von derselben Größenordnung sind wie die γ_{ik} und den Gleichungen $\Box\, \xi^i = 0$ genügen. Da wir Singularitäten zulassen, so werden wir für (ξ^i) von Null verschiedene im räumlich-Unendlichen verschwindende Lösungen haben. Durch die bisherigen Einschränkungen ist also das Koordinatensystem, sogar wenn man die linearen Transformationen freigibt, nur bis auf gewisse Transformationen erster Ordnung bestimmt. Dieser Umstand kann freilich die mechanischen Gleichungen, die sich auf Größen nullter Ordnung beziehen, nicht beeinträchtigen. Wir werden darauf noch in anderem Zusammenhang zurückkommen.

Die Lösungen, die einem ungeladenen Massenpunkt entsprechen, sollen erfahrungsgemäß einfache Pole haben. Aus den Gleichungen $\Box\, \psi_i^k = 0$ folgt dann, daß die ψ_i^k von der Gestalt $\frac{m_i^k(s)}{n}$ sind. Wir haben bereits gesehen (§ 4), daß die Gleichungen $\frac{\partial\, \psi_i^k}{\partial\, x^k} = 0$ zu einer konstanten Masse und einer geraden Weltlinie führen. Das letzte Ergebnis kommt darauf hinaus, daß unser Koordinatensystem, bis auf Größen erster Ordnung, mit den üblichen linearen Systemen übereinstimmt, die bis auf eine lineare Transformation durch das Trägheitsprinzip eindeutig festgelegt sind.

Schreiten wir zu den Rechnungen fort, die sich auf geladene Massenpunkte beziehen, so stoßen wir sogleich auf eine Schwierigkeit rechnerischer Art, die von den Integralen

$$\int u^{[\cdot} f^{\cdots]} \frac{T_i^k}{n}\, d\tau_3$$

herrührt. Diese werden unendlich, wenn sich die Weltröhren zu ihren Singularitätslinien zusammenziehen, da die T_{ik} von der Größenordnung $1/r^4$ in der Umgebung der Singularitätslinien sind. Was tut man aber, falls man eine partikuläre Lösung der Poissonschen Gleichung $\Delta U = F$ durch Auswertung des Newtonschen Potentials $-\frac{1}{4\pi}\int \frac{F}{R}\,dV$ ermitteln will, wenn aber F einen Pol dritter oder höherer Ordnung hat? Man sucht dem divergenten Potential, das zunächst bis auf das Innere einer kleinen Kugel um den Pol berechnet wird, solche Lösungen der Laplaceschen Gleichung $\Delta U = 0$ hinzuzufügen, die für eine unendlich kleine Kugel um den Pol als die Newtonschen Potentiale derselben definiert werden und das Unendlichwerden unseres Potentials kompensieren. Dann kann man den Radius der kleinen Kugel auf Null herabsinken lassen. Im Falle der Gravitationsgleichungen werden wir auf eine ähnliche Weise verfahren.

Das aus den Unendlichkeitsstellen des Integranden entspringende Hindernis kann man auch dadurch umgehen, daß man in der Gleichung

$$\tfrac{1}{2}\,\square\,\psi_{ik} = -\varkappa\, T_{ik}$$

$\psi_{ik} = \alpha_{ik} + \beta_{ik}$ setzt und durch passende Wahl von β_{ik} die Pole dritter und vierter Ordnung aus dem Ausdruck

$$U_{ik} = -\varkappa\, T_{ik} - \tfrac{1}{2}\,\square\,\beta_{ik}$$

zu entfernen sucht. Dann ermittelt man α_{ik} aus der Gleichung

$$\tfrac{1}{2}\,\square\,\alpha_{ik} = U_{ik}\,.$$

Um die Beziehungen (12) benutzen zu können, was für die Ableitung der mechanischen Gleichungen wesentlich ist, darf man die β_{ik} so wählen, daß Gleichungen

$$\frac{\partial\, U_i^k}{\partial\, x^k} = 0$$

bestehen. Das hängt damit zusammen, daß die Normierungsgleichungen

$$\frac{\partial\, \psi_i^k}{\partial\, x^k} = 0$$

die Rolle der eigentlichen Quelle der mechanischen Gleichungen spielen. Nach diesem Verfahren ist eine Ableitung der mechanischen Gleichungen vom Verfasser tatsächlich durchgeführt worden.

Die beiden hier skizzierten Rechenmethoden haben ihre rechnerischen Vorzüge und Mängel. Da es sich in dieser Arbeit hauptsächlich um eine Formulierung des mechanischen Problems der allgemeinen Relativitätstheorie handelt, so werden wir uns mit einer Angabe der Resultate begnügen, ohne auf die recht komplizierten Rechnungen einzugehen.

§ 7. Als Lösung unserer Gleichungen nullter Ordnung, der gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen, werden wir den Liénard-Wiechertschen Potentialvektor annehmen. Unter Benutzung der Bezeichnungen von § 3 und 4 haben wir für ein Teilchen das Potential

$$\varphi^i = -\frac{e}{4\pi}\frac{u^i}{n};$$

e ist die Ladung in Lorentzschen Einheiten gemessen. Aus der Gleichung $\frac{\partial \varphi^i}{\partial x^i} = 0$ folgt $e = \text{const}$ (vgl. § 4). Man kann gegen das Liénard-Wiechertsche Potential manches einwenden — darauf kommen wir in den Schlußbemerkungen zurück.

Den Feldtensor des Teilchens $\varphi_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i}$ berechnen wir nach den Differentiationsformeln von § 3. Das elektromagnetische Feld in einem Weltpunkte kann in zwei Teile zerlegt werden: in das Feld φ_{ik} eines bestimmten ins Auge gefaßten Teilchens, das auf einer Weltlinie S unendlich wird, und in das Feld F_{ik} der übrigen Teilchen, das auf S singularitätenfrei ist. Diese Spaltung ist zufolge der Linearität der Maxwellschen Gleichungen möglich. Der Energietensor des gesamten elektromagnetischen Feldes beträgt

$$T_{ik} = \tfrac{1}{4} g_{ik} \varphi_{rs} \varphi^{rs} - \varphi_{ir} \varphi_k^{\ r} + \tfrac{1}{4} g_{ik} \varphi_{rs} F^{rs} - (\varphi_{ir} F_k^{\ r} + \varphi_{kr} F_i^{\ r}) + \Theta_{ik};$$

Θ_{ik} ist der Energietensor, der aus den F_{ik} allein hervorgeht, der also auf S singularitätenfrei ist. Für die Mechanik sind nur solche Bestandteile von T_{ik} wichtig, die auf S wenigstens von zweiter Ordnung in bezug auf $1/n$ unendlich werden. Der elektromagnetische Energietensor erfüllt identisch die Gleichung

$$\frac{\partial T_i^k}{\partial x^k} = 0.$$

Die Gleichung

$$\tfrac{1}{2} \underset{\sim}{\Box}\, \psi_i^k = -\varkappa T_i^k$$

hat eine partikuläre Lösung ω_i^k, die nach der Formel (8) durch

$$4\pi A^{\cdots} \omega_i^k(x_0) = -2\varkappa \int u^{[\cdot} f^{\cdots]} \frac{T_i^k}{(lu)}\, d\tau_3 \tag{13}$$

gegeben ist. [Der Aufpunkt ist $O(x_0)$ anstatt $O(x)$]. Das Innere der Röhren um die Singularitätslinien ist der Integration zu entziehen. Die Röhren konstruieren wir wie folgt. Den Punkt P der Singularitätslinie S wählen

wir zum Scheitelpunkt eines in die Zukunft geöffneten Nullkegels. Es sei (u^i) die Geschwindigkeit in P. Auf dem Kegelmantel wählen wir eine zweidimensionale Fläche, die, in dem zu (u^i) orthogonalen Raume betrachtet, eine Kugel mit dem Mittelpunkt in P ist. Es sei ε der Halbmesser. Läuft P seine ganze Weltlinie S hindurch, so erzeugt unsere Fläche eine (dreidimensionale) Röhrenfläche. Wir setzen voraus, daß es $\varepsilon = \text{const}$ ist. Die Partikulärlösung (13) ist von ε abhängig und für das Innere der Röhren nicht bestimmt. Man gewinnt aus ihr, indem man das im vorigen Paragraphen angedeutete Rechenverfahren durchführt, folgende von ε unabhängige Lösung, die in allen Weltpunkten außerhalb der Singularitätslinien einen endlichen Wert hat:

$$\Omega_{ik}(x_0) = \lim_{\varepsilon \to 0}\left[\omega_{ik} + \frac{\varkappa}{8\pi^2}\sum \frac{e^2}{\varepsilon}\cdot\frac{1}{(LU)}\left(\frac{1}{6}g_{ik} - \frac{2}{3}U_i U_k\right)\right]. \quad (14)$$

Die Summation ist über alle Singularitätslinien zu erstrecken. Die Größen U^i, L^i entsprechen den üblichen u^i, l^i und beziehen sich auf die Singularitätslinien.

Die Existenz der in (14) vorkommenden Integrale ist an die Voraussetzung entsprechend raschen Kleinwerdens von T_{ik} im Räumlich-Unendlichen gebunden.

Die Formel (12) gestattet uns eine Berechnung der Divergenzen, zunächst als Flächenintegrale über die (zweidimensionalen) Flächen, in welchen die Röhren vom Nullkegel geschnitten werden. Von den ω_{ik} gehen wir zu den Ω_{ik} und zu $\lim \varepsilon = 0$ über. Nach einer längeren Rechnung bekommen wir

$$\frac{\partial \Omega_i^k}{\partial x_0^k} = \sum \frac{1}{4\pi(LU)}\left[-\frac{\varkappa e^2}{3\pi}(\dot{U}_i - \dot{U}_r U^r U_i) + 2\varkappa e \overset{P}{F}_{ir} U^r\right], \quad (15)$$

wobei $\overset{P}{F}_{ik}$ das Feld F_{ik} im Punkte P bedeutet, der durch die Kegelkonstruktion dem Weltpunkt $O(x_0)$ auf der Singularitätslinie zugeordnet wird. Der Ausdruck (15) ist eine Lösung der Wellengleichung $\Box\, \psi = 0$ von der Gestalt $f(s)/n$.

Die vollständige Lösung ψ_{ik} bilden wir aus Ω_{ik} durch Hinzufügung einer im Räumlich-Unendlichen verschwindenden Lösung der Wellengleichung. Wir setzen

$$\psi_{ik} = \Omega_{ik} + \sum \frac{m_{ik}}{(LU)}, \quad m_{ik} = m_{ki}. \quad (16)$$

Die Summe ist über alle Singularitätslinien zu bilden. Aus den Gleichungen $\frac{\partial \psi_i^k}{\partial x_0^k} = 0$ ergibt sich nun

$$\sum \frac{1}{(L\,U)^3}\left\{L^r\,L^s\,(\dot{m}_{is}\,U_r - m_{ir}\,U_s) + L^r\,(m_{is}\,U^s\,U_r - m_{ir}) - \frac{(L\,U)^2}{4\pi}\left[\frac{\varkappa e^2}{3\pi}\,(\dot{U}_i - \dot{U}_r\,U^r\,U_i) - 2\varkappa e \overset{P}{F}_{ir}\,U^r\right]\right\} = 0.$$

Diese Gleichung soll für jeden Aufpunkt, der nicht auf den Singularitätslinien liegt, erfüllt sein. Das ist nur dann möglich, wenn die einzelnen Summenglieder verschwinden, d. h. wenn die Gleichung für jede Singularitätslinie erfüllt ist. Dann ergibt sich aus dem Verschwinden des Gliedes höchster (zweiter) Ordnung in bezug auf $1/(LU)$ (vgl. § 4):

$$m_{ik} = M\,U_i\,U_k.$$

Daraus folgt, als Bedingung für das Verschwinden des Gliedes erster Ordnung in bezug auf $1/(LU)$,

$$\dot{M}\,U_i + M\,\dot{U}_i - \frac{1}{4\pi}\left[\frac{\varkappa e^2}{3\pi}\,(\dot{U}_i - (\dot{U}\,U)\,U_i) - 2\varkappa e \overset{P}{F}_{ir}\,U^r\right] = 0.$$

Durch Multiplikation mit U^i erhält man

$$\boxed{\dot{M} = 0;\quad M = \text{const}}. \tag{17}$$

Es sei $M = \frac{\varkappa m_0}{2\pi}$. Gehen wir von den bisherigen (Lorentzschen) elektrischen Einheiten zu den elektrostatischen über, so ist

$$e\,(\text{Lor.}) = \sqrt{4\pi}\,e_0\,(\text{elst.}),\quad F_{ik}\,(\text{Lor.}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,F_{ik}\,(\text{elst.}),$$

und wir haben endlich, indem wir F_{ik}, u_i anstatt $\overset{P}{F}_{ik}$, U_i schreiben, die dynamischen Gleichungen in der Gestalt

$$\boxed{m_0\,\dot{u}_i + \tfrac{2}{3}\,e_0^2\,((\ddot{u}\,u)\,u_i - \ddot{u}_i) = e_0\,F_{ki}\,u^k}. \tag{18}$$

Beide Seiten dieser Vektorgleichung sind zu (u^i) orthogonal.

Die konformeuklidische Lösung* für ein ruhendes ungeladenes Teilchen kann in erster Näherung für nicht zu kleine r folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\gamma_{00} = \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} = -\frac{2m}{r};$$

* Der wirkliche Raum erscheint dann konform auf den Cartesischen Bildraum bezogen; s. H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. 5. Aufl. Berlin, Springer, 1923. S. 254—255.

die übrigen

$$\gamma_{ik} = 0 \; (r^2 = x^{1\,2} + x^{2\,2} + x^{3\,2}).$$

Zwischen dem Gravitationsradius m und der in g gemessenen Masse besteht die Beziehung

$$m = \frac{\varkappa m_0}{8\pi}.$$

In (ψ_{ik}) ausgedrückt lautet die konformeuklidische Lösung:

$$\psi_{ik} = \frac{4m}{n} u_i u_k = \frac{\varkappa m_0}{2\pi} \frac{u_i u_k}{n} \quad \left(\frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k} = 0\right),$$

stimmt also mit unserem $\frac{m_{ik}}{(LU)}$ überein.

Der elektrische Bestandteil von ψ_{ik} für ein ruhendes Teilchen ist in Ω_{ik} enthalten. Wir werden ihn nicht näher untersuchen, da für ihn kein Vergleich mit experimentell begründeten Potentialformen durchführbar ist.

Es sei nochmals hervorgehoben, daß unsere Näherungsmethode davon unabhängig ist, daß die genäherten Lösungen in einer gewissen Umgebung der Materieteilchen unbrauchbar werden. Nichtsdestoweniger gelten für die analytisch scharfen Singularitätslinien ganz bestimmte Differentialgleichungen.

§ 8. Die von uns abgeleiteten Bewegungsgleichungen stimmen mit denjenigen der älteren Elektronentheorie überein. Doch nicht auf eine bloße Einordnung dieser bekannten Gleichungen in das Gefüge der allgemeinen Relativitätstheorie kommt es uns an. Die nachstehenden Bemerkungen werden die eigentliche Bedeutung unserer Rechnungen hervortreten lassen.

Die Gleichungen $\frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k} = 0$ haben uns letzten Endes zu Bedingungen geführt, in welchen Funktionen der Lage auf einer Weltlinie einerseits, andererseits aber Funktionen des beliebigen Aufpunktes vorkommen. Es entsteht die Frage: Können solche Bedingungen für einen beliebigen Aufpunkt, d. h. für ein vierdimensionales Kontinuum, durch Annahmen über den Verlauf der eindimensionalen Weltlinie befriedigt werden? Haben wir uns nicht in den weiteren Näherungen vor Überbestimmtheit zu fürchten? (Oder uns darüber, in Ansehung sich eröffnender Quantenmöglichkeiten, zu freuen?) *Eine* Quelle möglicher Überbestimmtheit steckt im Aufbau des Vektors $z_i = \frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k}$. Er zerfällt in zwei Summanden. Der erste Summand ist $\frac{\partial \alpha_i^k}{\partial x^k}$, wobei α_i^k eine (im räumlich-Unendlichen ver-

schwindende) Lösung der Gleichung $\Box\, \alpha_i^k = 0$ ist. Der zweite Summand ist eine Summe von Flächenintegralen. (Die Flächen schrumpfen im Limes auf Punkte zusammen.) Das bleibt auch für weitere Näherungen richtig, da die Gravitationsgleichungen auf jeder Näherungsstufe stets in die Systeme

$$\Box\, \psi_i^k = U_i^k, \quad \frac{\partial\, \psi_i^k}{\partial\, x^k} = 0 \quad \left(\frac{\partial\, U_i^k}{\partial\, x^k} = 0\right)$$

spalten (bei Einführung Euklidischen Untergrundes). Es steht uns frei, die α_i^k zu wählen, der zweite Summand hängt dagegen von den vorgeschriebenen U_{ik} ab. Man könnte vermuten, daß der letzte Umstand das Auftreten komplizierter Funktionen des Aufpunktes $O(x_0)$ in z_i hervorrufen wird und daß die Gleichung $z_i = 0$ zu überzähligen, ja sogar zu widerspruchsvollen Gleichungen für die Singularitätslinie führen wird. Doch kann dieser Fall als eine *unvermeidliche* mathematische Notwendigkeit nicht vorkommen. Denn es ist $\Box\, z_i = 0$, und daher gilt jedenfalls die Entwicklung

$$z_i = \frac{Z_i}{n} + \sum \frac{\partial^m}{\partial\, x^{\lambda_1} \ldots \partial\, x^{\lambda_m}} \left(\frac{Z_i^{\lambda_1 \ldots \lambda_m}}{n}\right), \tag{19}$$

wobei die $Z_i, Z_i^{\lambda_1 \ldots \lambda_m}$ nur von der Lage auf der Singularitätslinie abhängen. Dasselbe gilt von dem zweiten Summanden des z_i, der aus einem Flächenintegral hervorgeht. In unseren Rechnungen bestand er nur aus dem ersten Gliede von (19), Z_i/n. Aber die übrigen Glieder können, wenn sie vorkommen, durch passende partikuläre Lösungen der Gleichung $\Box\, \psi_{ik} = 0$ immer zum Verschwinden gebracht werden. Kommt z. B. ein Glied

$$X_i = \frac{\partial^m}{\partial\, x^{\lambda_1} \ldots \partial\, x^{\lambda_m}} \left(\frac{Z_i^{\lambda_1 \ldots \lambda_m}}{n}\right)$$

vor, so wird es durch den Zusatz zu ψ_{ik}

$$\alpha_{ik} = \frac{\partial^m}{\partial\, x^{\lambda} \ldots \partial\, x^{\lambda_m - 1}} \left(\frac{-\, Z_{ik}^{\lambda_1 \ldots \lambda_{m-1}}}{n}\right)$$

aufgehoben, denn es ist

$$\frac{\partial\, \alpha_i^k}{\partial\, x^k} + X_i = 0.$$

Entsprechendes gilt für die Maxwell-Einsteinschen elektromagnetischen Gleichungen, die auch für die höheren Näherungen auf Euklidischem Untergrund in die Systeme

$$\Box\, \varphi_i = s_i, \quad \frac{\partial\, \varphi^i}{\partial\, x^i} = 0 \quad \left(\frac{\partial\, s^i}{\partial\, x^i} = 0\right)$$

spalten. Auch hier können die Glieder, die aus der Gleichung $\frac{\partial \varphi^i}{\partial x^i} = 0$ entstehen und nicht von der Form Z/n sind, durch Zusätze zu (φ_i) aufgehoben werden.

Bestimmt nun dieses Verfahren die Potentiale ψ_{ik}, φ_i eindeutig? Das Problem der Mehrdeutigkeit haben wir schon gelegentlich der Koordinatenbestimmung berührt (§ 6). Die Lösung ψ_{ik}, die unserer Ableitung der dynamischen Gleichungen zugrunde liegt, ist tatsächlich nur *eine* Lösung. Man kann ihr offenbar eine auf dem unendlichfernen Saume des Vergangenheitskegels verschwindende Lösung der Wellengleichung hinzufügen, wenn diese Lösung die nämlichen Singularitätslinien hat und die Gleichungen $\frac{\partial \psi_i^k}{\partial x^k} = 0$ identisch erfüllt. Die Forderung, daß für verschwindende äußere Felder unsere Lösungen in solche für das ruhende Materieteilchen übergehen sollen, beseitigt noch nicht die Vieldeutigkeit. Dasselbe gilt von den elektrodynamischen Gleichungen. So kann man z. B. dem Potential (φ^i) den Vektor (α^i) hinzufügen mit

$$\alpha^i = \frac{\partial}{\partial x^k}\left(\frac{u^i \dot{u}^k - u^k \dot{u}^i}{n}\right),$$

da es identisch $\Box\, \alpha^i = 0$, $\frac{\partial \alpha^i}{\partial x^i} = 0$ ist. Für eine gerade Weltlinie ist $\alpha^i = 0$. Dabei ist $\frac{\partial \alpha_i}{\partial x^k} - \frac{\partial \alpha_k}{\partial x^i} \neq 0$.

Schreibt man der Materie eine eigene Struktur zu, die nicht durch die Gesetzmäßigkeit des Feldes restlos bestimmt wird, faßt man also die Materie nicht als Singularitätslinie des Feldes auf, so ist die Kenntnis der Materiestruktur nötig zur eindeutigen Festlegung der Potentiale. Ist außerdem die Materieverteilung singularitätenfrei, so kann von überzähligen mechanischen Gleichungen keine Rede sein. Die Aussichten, diese Struktur in nicht allzu willkürlicher Weise theoretisch zu erfassen, scheinen uns recht ungünstig zu sein. Auch erkenntnistheoretisch wäre eine solche Auffassung sehr unbefriedigend.

Die Rechnungen von § 7 enthüllen uns eine weitere Gefahr, die diesmal auch für singularitätenfreie Materieverteilung bestehen bleibt. Wir sind nämlich auf die Gleichung $\frac{dM}{ds} = 0$ geführt worden, die daher stammt, daß für $\frac{d}{ds}(Mu^i)$ ein zu (u^i) orthogonaler Vektor ausfällt. Es ist aber wohl denkbar, daß in den weiteren

Näherungen anstatt dessen die Beziehung $\frac{dM}{ds} = f(s)$ vorkommt [und für die elektrodynamischen Gleichungen $\frac{de}{ds} = \varphi(s)$, vgl. § 4]. Ist nun $f(s)$ [bzw. $\varphi(s)$] von der Gestalt $\frac{dF}{ds}$, wobei F in den Weltpunkten, in welchen das Teilchen kein äußeres Feld findet, verschwindet, so sind wir mindestens sicher, daß die Masse (bzw. die Ladung) in einem verschwindenden äußeren Felde sich immer auf denselben Wert einstellt. Können aber $f(s)$, $\varphi(s)$ nicht auf die Form $\frac{dF}{ds}$ gebracht werden, so werden M, e erst durch die Vorgeschichte des Teilchens bestimmt, ihre Konstanz geht somit verloren.

Die Unabhängigkeit der Lösungen (Potentiale) von der unendlichfernen Vergangenheit wird gewöhnlich durch konkrete Voraussetzungen über die Feldzustände und Materiebewegungen der unendlichen Vergangenheit begründet. Wir sind gewiß weit davon entfernt, die Entstehung der Atome auf einen anfänglich parallelen Teilchenregen zurückzuführen, wie es in der Kosmogonie von Epikur geschieht. (Die Annahme statischer Verhältnisse in unendlicher Vergangenheit, wie es die Elektronik zur Rechtfertigung ihrer retardierten Potentiale tut, kommt im wesentlichen auf den antiken Teilchenregen hinaus.) Doch haben wir kein Bedenken getragen, anzunehmen, daß T_{ik} und ψ_{ik} auf dem unendlichfernen Saume des Vergangenheitskegels so rasch abnehmen, wie es zur Rechtfertigung unserer Integrale nötig ist. Die über jeden Zweifel erhabene Tatsache, daß die unendliche Vergangenheit durch die späteren Feldzustände in den Einflüssen auf die Zukunft verwischt wird, harrt noch einer konkreten Erklärung.

Weitere Arbeiten des Verfassers, in welchen versucht wird, die hier gestellten Probleme zu lösen, werden demnächst erscheinen.

Zusammenfassung. Es wird die Lösung der Gravitationsgleichungen für ein beliebig bewegtes geladenes Teilchen in erster Näherung gegeben. Die Bewegungsgleichungen treten dabei als Bedingungen für die Existenz der Lösungen hervor. An diesem Beispiel werden formuliert die Probleme: 1. der Eindeutigkeit der Potentiale; 2. der Konstanz von Ladung und Masse des Teilchens; 3. der Bedingungen im Unendlichen. Es wird dabei eine Linearisierung der Gleichungen auf Euklidischem Untergrund besprochen. Zur rechnerischen Behandlung des Problems werden die nötigen mathematischen Mittel entwickelt.

Warschau, Dezember 1930.

Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Cuprooxyd Cu_2O.

Von **M. C. Neuburger** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Dezember 1930.)

Eine Präzisionsbestimmung der Würfelkantenlänge von *reinem* Cuprooxyd ergab den Wert von $a = 4{,}252 \pm 0{,}002$ Å. Aus dem Volumen des Elementarkörpers $V_E = 76{,}87\ (Å)^3$ berechnet sich die Dichte zu $\varrho_x = 6{,}14$.

Cuprooxyd Cu_2O ist bereits Gegenstand der röntgenographischen Untersuchung gewesen, eine Präzisionsmessung der Gitterkonstante ist jedoch nicht veröffentlicht worden*. Auch wurde meistens natürliches Cu_2O untersucht, bzw. auch keine Angaben über die Reinheit des Materials gemacht. Die schwankenden Angaben von $a = 4{,}257$ bis $4{,}293$ Å dürften der Benutzung von verunreinigtem Cuprooxyd zur Röntgenaufnahme zuzuschreiben sein. W. H. und W. L. Bragg** haben Spektrometermessungen an (100), (110), (111) gemacht und bestimmten den Gittertypus. W. P. Davey*** gibt in einer Abhandlung über die Ionenradien den Kristallgittertypus und die Kantenlänge des Elementarwürfels zu $a = 4{,}26$ Å an. Nähere Angaben über die Methodik bzw. Röntgendaten werden nicht mitgeteilt. P. Niggli**** hat Pulverdiagramme von P. Scherrer ausgewertet. Die Aufnahmen wurden mit einer Kamera von 5,7 cm Durchmesser mit Cu-K_α-Strahlung angefertigt. Die Korrektion für die Stäbchendicke von 0,75 mm wurde nach Pauli angebracht. Unter Voraussetzung von Holoedrie ergab sich die Raumgruppe O_h^4 und das kubische Kristallgitter der Fig. 1 mit den Atomlagen

$$2\,O\left[\begin{matrix}0&0&0\\ \frac{1}{2}&\frac{1}{2}&\frac{1}{2}\end{matrix}\right]$$

$$4\,Cu\left[\begin{matrix}\frac{1}{4}&\frac{1}{4}&\frac{1}{4}\\ \frac{3}{4}&\frac{3}{4}&\frac{1}{4}\\ \frac{3}{4}&\frac{1}{4}&\frac{3}{4}\\ \frac{1}{4}&\frac{3}{4}&\frac{3}{4}\end{matrix}\right]$$

* M. C. Neuburger, Kristallbau und Röntgenstrahlen, S. 86. Stuttgart 1924.

** W. H. u. W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure. London 1915.

*** W. P. Davey, Phys. Rev. **19**, 248–251; 1922.

**** P. Niggli, ZS. f. Krist. **57**, 253–299, 1922.

und zwei Molekülen im Elementarwürfel. Die Würfelkantenlänge wurde zu $a = 4{,}257$ Å angegeben. G. Greenwood* hat Spektrometermessungen mit Rh-K_α-Strahlung ausgeführt und dasselbe Kristallgitter erhalten. Er fand für die Kantenlänge den Wert von $a = 4{,}284$ Å. J. Böhm** hat Drehaufnahmen von Chalkotrichit aus Cornwall gemacht und festgestellt, daß diese mit solchen von Cuprit um [100] übereinstimmen. Das Raumgitter wurde bestätigt und eine Kantenlänge von $a = 4{,}293$ Å gefunden.

Zur Durchführung einer Präzisionsbestimmung der Würfelkantenlänge wurde versucht, ein sehr reines Cuprooxyd durch Fällung von reiner Fehlingscher Lösung mit Hydrazinsulfatlösung herzustellen. Die Fehlingsche Lösung wurde durch Zusammengießen gleicher Raumteile einer Lösung von 34,64 g reinstem Kupfersulfat in 500 cm³ destilliertem Wasser und einer solchen von 173 g reinem Seignettesalz und 52 g reinstem Natriumhydroxyd in 500 cm³ destilliertem Wasser bereitet. Es wurden nur reinste Chemikalien von Kahlbaum und Merck verwendet. Das in der Hitze gefällte rote Cuprooxyd wurde zehnmal mit heißem destillierten Wasser dekantiert, auf dem Filter mehrmals sorgfältig ausgewaschen und sodann bei langsam bis 110° C steigender Temperatur getrocknet. Die Präparate wurden nachher immer noch etwa 30 Stunden auf 110° C gehalten und die Gewichtskonstanz kontrolliert. Zur Prüfung der Reinheit der Präparate wurden Proben in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und bis zum Verdampfen der Schwefelsäure vorsichtig erhitzt. Nachher wurde nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis zu einem Volumen von 100 cm³ verdünnt, 3 cm³ Salpetersäure zugegeben und das Kupfer durch Elektrolyse bestimmt. Unter den hergestellten Präparaten befand sich auch ein sehr reines, welches einen Kupfergehalt von 88,65% gegenüber dem theoretischen Wert von 88,82% aufwies. Dieses Präparat, dessen Reinheitsgehalt 99,81% betrug, wurde zur Präzisionsbestimmung der Kantenlänge verwendet.

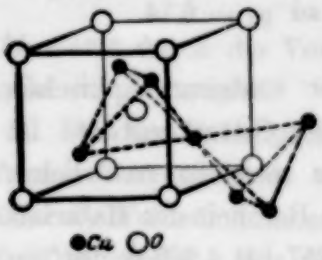


Fig. 1.

Das reine Cuprooxyd wurde in der von F. Regler*** konstruierten Kamera aufgenommen. Es wurde ungefilterte Fe-K-Strahlung benutzt und für die Auswertung nur die K_α-Interferenzlinien verwertet. Die Fig. 2 zeigt die Reproduktion eines Pulverphotogramms mit sehr scharfen Inter-

* G. Greenwood, Phil. Mag. **48**, 654–663; 1924.
** J. Böhm, ZS. f. Krist. **64**, 550, 1926.
*** F. Regler, W. Exner-Festschrift, S. 1–40, 1930.

ferenzlinien. Bei der Auswertung wurde von den Außenkanten der Interferenzlinien aus gemessen. Der Kameraradius betrug 28,84 mm, der Stäbchenradius 0,45 mm und als Eichsubstanzen wurden Steinsalz und reines Nickel benutzt. Die Korrektion wurden nach A. Hadding* und

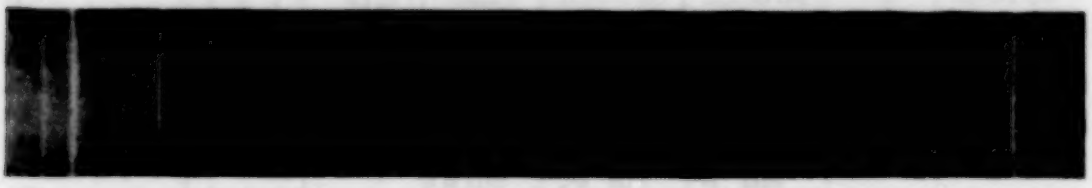


Fig. 2.

S. Holgersson** vorgenommen. Bezeichnet A den ausgemessenen Abstand der Außenkanten zweier symmetrischer Interferenzlinien und r den Stäbchenradius, so ist

$$A_1 = A - 2r \tag{1}$$

die gewöhnliche Korrektion nach Hadding. Die weitere Korrektion hat zur Voraussetzung, daß die Korrektionsgröße x gegenüber den Linienabständen sehr klein ist. Es ist daher *zuerst* die Haddingkorrektion auszuführen. Der Winkel ϑ berechnet sich nach

$$\vartheta = \frac{45}{\pi R} \cdot A_1, \tag{2}$$

wo R den Filmradius bezeichnet. Nennt man A_0 und ϑ_0 die weiter korrigierten Werte von A_1 und ϑ, so folgt, daß

$$\vartheta_0 = \frac{45}{\pi R} \cdot A_0 \tag{3}$$

und da

$$A_0 = A_1 - x \tag{4}$$

$$\vartheta_0 = \frac{45}{\pi R} (A_1 - x), \tag{5}$$

$$\underline{\vartheta_0 = \vartheta - \vartheta_x.} \tag{6}$$

Weiterhin ist

$$\sin \vartheta_0 = \sin (\vartheta - \vartheta_x),$$

$$\sin \vartheta_0 = \sin \vartheta \cos \vartheta_x - \cos \vartheta \sin \vartheta_x,$$

und drückt man die gesuchte Korrektionsgröße ϑ_x durch den Wert

$$y = \frac{\vartheta_x \cdot \pi}{180} \tag{7}$$

* A. Hadding, Centralbl. f. Min. **20**, 631, 1921.

** S. Holgersson, Lunds Universitets Årsskrift (N. F. Avd. 2) **23**, Nr. 9, 1927.

aus, so kann man, da y eine kleine Größe (etwa 0,01) ist, für $\sin y = y$ und $\cos y = 1$ setzen*. Es wird daher

$$\sin \vartheta_0 = \sin \vartheta - y \cos \vartheta,$$
$$\sin^2 \vartheta_0 = \sin^2 \vartheta - 2\, y \sin \vartheta \cos \vartheta + y^2 \cos^2 \vartheta,$$

und da $y^2 \cos^2 \vartheta$ eine sehr kleine Größe ist (Maximalwert für $\vartheta = 0^0$ etwa 0,0001), also vernachlässigt werden kann, folgt

$$\sin^2 \vartheta_0 = \sin^2 \vartheta - y \cdot \sin 2\,\vartheta,$$

somit auch

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2} - \frac{\sin^2 \vartheta_0}{\Sigma h^2} - \frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2} \cdot y = 0. \tag{8}$$

Für die einzelnen Interferenzlinien ist

$$\frac{\sin^2 \vartheta_1}{\Sigma h_1^2} - \frac{\sin^2 \vartheta_0}{\Sigma h_1^2} - \frac{\sin 2\,\vartheta_1}{\Sigma h_1^2} \cdot y = 0,$$
$$\frac{\sin^2 \vartheta_2}{\Sigma h_2^2} - \frac{\sin^2 \vartheta_0}{\Sigma h_2^2} - \frac{\sin 2\,\vartheta_2}{\Sigma h_2^2} \cdot y = 0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\frac{\sin^2 \vartheta_n}{\Sigma h_n^2} - \frac{\sin^2 \vartheta_0}{\Sigma h_n^2} - \frac{\sin 2\,\vartheta_n}{\Sigma h_n^2} \cdot y = 0$$

und man bekommt die Normalgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \sum \frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2} - n \cdot \frac{\sin^2 \vartheta_0}{\Sigma h^2} - y \cdot \sum \frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2} &= 0, \\ \sum \frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2} - \frac{\sin^2 \vartheta_0}{\Sigma h^2} \cdot \sum \frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2} - y \cdot \sum \left(\frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2}\right)^2 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

aus welchen sich die Lösung für y ergibt, und da nach (7)

$$\vartheta_x = \frac{180}{\pi} \cdot y,$$

so erhält man für die gesuchte Korrektionsgröße ϑ_x in Winkelgraden den Ausdruck

$$\vartheta_x = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{\sum \frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2} \cdot \sum \frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2} - n \cdot \sum \frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2}}{\left[\sum \frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2}\right]^2 - n \cdot \sum \left(\frac{\sin 2\,\vartheta}{\Sigma h^2}\right)^2}. \tag{10}$$

---

* $$\sin y = \frac{y}{1} - \frac{y^3}{3} + \frac{y^5}{5} - \frac{y^7}{7} + \cdots$$
$$\cos y = 1 - \frac{y^2}{2} + \frac{y^4}{4} - \frac{y^6}{6} + \cdots$$

Tabelle 1. Cuprooxyd.

Intensität	$h_1\ h_2\ h_3$	A	ϑ_0 (Korr.)	$\sin\vartheta_0$	$\sin^2\vartheta_0$	Σh^2	$\frac{\sin^2\vartheta_0}{\Sigma h^2}$
sch.	0 1 1	38,7	18,77	0,321 78	0,103 54	2	0,051 77
st.	1 1 1	47,8	23,23	0,394 38	0,155 54	3	0,051 85
s. sch. . . .	0 0 2	55,5	27,12	0,455 86	0,207 80	4	0,051 95
sch.	1 1 2	—	—	—	—	—	—
st.	0 2 2	81,4	39,98	0,642 53	0,412 84	8	0,051 61
sch.	0 1 3	—	—	—	—	—	—
st.	1 1 3	99,4	48,92	0,753 77	0,568 17	11	0,051 65
s. sch. . . .	2 2 2	105,2	51,91	0,787 02	0,619 40	12	0,051 62
sch.	2 1 3	—	—	—	—	—	—
st.	0 0 4	132,2	65,31	0,908 53	0,825 43	16	0,051 59

$$a = 4{,}252 \pm 0{,}002\,\text{Å}.$$

Tabelle 2. Cu_2O, *Nachbarschaft.*

Ein O-Atom [000] hat					Ein Cu-Atom $\left[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right]$ hat				
Nachbarn		im Abstand			Nachbarn		im Abstand		
Zahl	Art	Komponenten	Entfernung in a	Entfernung in Å	Zahl	Art	Komponenten	Entfernung in a	Entfernung in Å
4	Cu	$\left[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right]$	$\frac{a}{4}\sqrt{3}$	1,841	1	O	[0 0 0]	$\frac{a}{4}\sqrt{3}$	1,841
					1	O	$\left[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right]$		
12	Cu	$\left[\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right]$	$\frac{a}{4}\sqrt{11}$	3,525					
					3	Cu	$\left[\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\right]$		
8	O	$\left[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right]$	$\frac{a}{2}\sqrt{3}$	3,682					
					3	Cu	$\left[\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\right]$	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	3,006
6	O	[1 0 0]	a	4,252					
					6	Cu	$\left[\frac{1}{4}\ -\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\right]$		
					3	O	[1 0 0]	$\frac{a}{4}\sqrt{11}$	3,525
					3	O	$\left[\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right]$		
					3	Cu	$\left[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{5}{4}\right]$	a	4,252
					3	Cu	$\left[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ -\frac{3}{4}\right]$		

Diese für kubische Kristalle gültige Korrektionsmethode läßt sich rechnerisch auch vereinfachen, indem man einige der besten Interferenzlinien des Röntgenogramms auswählt und daraus die Korrektionsgröße ϑ_x berechnet. Bei Verwendung derselben Kamera mit denselben Blendendimensionen, der gleichen Stäbchendicke und von Substanzen desselben

Gittertypus kann die einmal errechnete Winkelkorrektion direkt übertragen werden. Für Präzisionsmessungen von gleichgebauten Kristallgittern braucht man nur einmal die Korrektion zu berechnen.

Die Auswertung eines Pulverphotogramms von Cuprooxyd ergab die in Tabelle 1 angeführten röntgenographischen Daten. Für die Würfelkantenlänge wurde der Wert von

$$a = 4{,}252 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$

erhalten. Das Volumen des Elementarwürfels beträgt daher $V_E = 76{,}87$ (Å)^3 und das Volumen pro Molekül $V_M = 38{,}43$ (Å)^3. In Tabelle 2 sind die neuberechneten Atomabstände angegeben und der kürzeste Atomabstand Cu—O beträgt danach 1,841 Å. Für die Dichte folgt aus den angegebenen Gitterdimensionen der Wert von $\varrho_x = 6{,}14$, welcher mit den Literaturangaben, die für künstlich hergestelltes Cuprooxyd zwischen $\varrho = 5{,}75$ bis 6,09 schwanken, in guter Übereinstimmung steht. Der gefundene Wert der Kantenlänge ist etwas niedriger als der Wert von Niggli und die anderen angegebenen Werte, welche aber mit weniger reinem Material erhalten worden sind.

Es wurde auch versucht, sehr reines Silberoxyd Ag_2O für eine Präzisionsmessung herzustellen, doch führten die Versuche bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die aufgenommenen Pulverphotogramme enthielten stets Interferenzlinien des Silbers, die Präparate hatten sich also teilweise zersetzt und wurden daher nicht ausgewertet.

Der chemische Teil der Untersuchungen wurde im pharmakognostischen und medizinisch-chemischen Institut der Wiener Universität durchgeführt. Für die Herstellung der Pulveraufnahmen in der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialprüfung danke ich Herrn Dr. F. Regler bestens.

Wien, im Dezember 1930.

Klassische Thermodynamik und chemische Konstante.

Von **Alexander Akopian** in Erivan (Armenien).

(Eingegangen am 17. November 1930.)

Die klassische Thermodynamik kann nicht zur Nernstschen Beziehung $J = \Sigma n_i J_i$ führen, aber es stellt sich heraus, daß sie zu einem Resultat führt, aus welchem wie der Begriff der chemischen Konstante, so auch die Formel $J = \Sigma n_i J_i$ hervorgeht, indem man das Nernstsche Wärmetheorem einführt.

I.

1. Die Gleichgewichtskonstante K_p* des Gemisches der idealen Gase $A_1', A_2', \ldots, A_1'', A_2'', \ldots$, unter denen die isotherm-isobare Reaktion nach dem Schema

$$n_1' A_1' + n_2' A_2' \cdots = n_1'' A_1'' + n_2'' A_2'' \cdots \tag{1}$$

($n_1' n_2', \ldots, n_1'', n_2''$ bezeichnen die Anzahlen der Moleküle) möglich ist, hängt bekanntlich von der Temperatur T ab, und es ist

$$\ln K_p = \Phi(T) + J \tag{2}$$

($\ln = \log$ nat). Hier ist $\Phi(T)$ eine Funktion der Temperatur, die keine von T unabhängige Glieder enthält, und J eine Konstante. J und die Koeffizienten der Funktion $\Phi(T)$ hängen von dem Schema (1) der Reaktion ab (d. h. von den bei der Reaktion beteiligten Gasen und den Zahlen n_i', n_i'').

Wenn irgendein Stoff A_i eine Dampfphase irgendeines monovarianten Systems α_i bildet, so ist der Druck p^{α_i} dieses Systems auch eine Funktion der Temperatur

$$\ln p^{\alpha_i} = \Phi^{\alpha_i}(T) + J^{\alpha_i}. \tag{3}$$

Die Koeffizienten der Funktion $\Phi^{\alpha_i}(T)$, die keine von T unabhängigen Glieder enthält, ebenso wie die Konstante J^{α_i}, hängen nicht nur vom Stoffe A_i des Dampfes, sondern auch von der Natur des ganzen monovarianten Systems α_i, d. h. von der chemischen Zusammensetzung und dem physikalischen Zustande aller Phasen ab.

Darum ist es unmöglich, ohne Einführung ergänzender Hypothesen, einen bestimmten Zusammenhang einerseits zwischen der Konstante J der Gleichung (2) und andererseits den Konstanten J^{α_i} der Gleichung (3) und den Zahlen n_i', n_i'' des Reaktionsschemas (1) zu finden.

---

* Zum Beispiel F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten 1912, S. 12.

Nernst* hat die Beziehung $J = \sum n_i J^{a_i}$ aus seinem Wärmesatz abgeleitet.

Im vorliegenden Aufsatz soll festgestellt werden, was für eine Rolle die klassische Thermodynamik bei der Aufklärung der Beziehung zwischen J, n_i, J^{a_i} spielen könnte.

II.

2. Um Ausdrücke für $\ln K_p$ und $\ln p^{a_i}$ zu bekommen, bedient man sich überflüssigerweise solcher Methoden, wie z. B. Einführung ergänzender Voraussetzungen, Integration der Differentialbeziehungen, die nicht nur die Allgemeinheit der Resultate beschränken, sondern auch die Identität derjenigen Glieder verschleiern, welche, wie sich herausstellt, die Konstanten J und J^{a_i} bilden.

Wir werden zuerst möglichst allgemeine Formeln für die spezifische Energie, die spezifische Entropie und das spezifische thermodynamische Potential der idealen Gase ausfindig machen, woraus sich unmittelbar Ausdrücke sowohl für $\ln K_p$ und J, wie auch für $\ln p^{a_i}$ und J^{a_i} ergeben werden.

Im weiteren sind folgende Bezeichnungen angewandt: v_i = spezifisches Volumen, U_i = spezifische Energie, S_i = spezifische Entropie, F_i = spezifische freie Energie, H_i = spezifisches thermodynamisches Potential, p_i = Druck (oder Partialdruck), R_i = spezifische Gaskonstante, M_i = Molekulargewicht des Gases A_i, $v_i^{a_i}$ = spezifisches Volumen, $U_i^{a_i} = \cdots, H_i^{a_i}$ = spezifisches thermodynamisches Potential des Stoffes A_i, wenn er die Dampfphase des monovarianten Systems α_i bildet, $v_j^{a_i}$ = spezifisches Volumen ..., $H_j^{a_i}$ = spezifisches thermodynamisches Potential der Phase j desselben monovarianten Systems α_i.

3. Die Formeln

$$p_i v_i = R_i T \tag{4}$$

und

$$U_i = f_i^{(1)}(T), \tag{5}$$

wo $f_i^{(1)}(T)$ eine unbekannte Funktion der Temperatur ist, dienen zur Charakteristik der idealen Gase. Weil

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial T}\right)_{v_i} = \frac{R_i}{v_i},$$

---

* Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1906, Heft 1.

so gibt die wohlbekannte Beziehung*

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial v_i}\right)_T = \left(\frac{\partial p_i}{\partial T}\right)_{v_i}$$

nach Multiplikation mit dv_i und Integration

$$S_i = R_i \ln v_i + f_i^{(2)}(T), \tag{6}$$

wo $f_1^{(2)}(T)$ ebenfalls eine unbekannte Funktion von T ist.

Aus (5) und (6) können wir sehen, daß die freie Energie

$$F_i = U_i - TS_i = -R_i T \ln v_i + h_i,$$

wo

$$h_i = f_i^{(1)}(T) - T f_i^{(2)}(T),$$

eine unbekannte Funktion der Temperatur ist.

Nun haben wir**

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial T}\right)_{v_i} = -S_i,$$

und darum

$$U_i = F_i - T\left(\frac{\partial F_i}{\partial T}\right)_{v_i}.$$

Hieraus ergibt sich leicht

$$U_i = h_i - T\frac{dh_i}{dT}, \tag{5'}$$

$$S_i = R_i \ln v_i - \frac{dh_i}{dT}. \tag{6'}$$

Da $v_i = \frac{R_i T}{p_i}$, so finden wir für das spezifische, thermodynamische Potential $H_i = U_i + p_i v_i - TS_i$ folgenden Ausdruck:

$$H_i = h_i + R_i T - R_i T \ln\left(\frac{R_i T}{p_i}\right), \tag{7}$$

woraus

$$\ln p_i = \frac{H_i - h_i}{R_i T} + \ln T + \ln R_i - 1. \tag{7'}$$

Der wesentliche Unterschied der Formeln (5'), (6') und (7) gegen die üblichen Ausdrücke für die Größen U_i, S_i, H_i besteht darin, daß in den ersteren die Wärmekapazitäten C_{p_i} (bei konstantem Druck), C_{v_i} (bei konstantem Volumen) nicht enthalten sind. Darum sind (5'), (6'), (7) und alle von ihnen abgeleiteten Formeln nun von den Einschränkungen frei, die aus der Annahme der Konstanz von C_{p_i}, C_{v_i} folgen.

* Zum Beispiel H. Bouasse, Thermodynamique I (Paris, Delagrave, 1913), S. 136, Formel (5).

** Zum Beispiel H. Bouasse, l. c., S. 144, § 108, Formel (1).

4. Es ist jetzt leicht, einen Ausdruck für $\ln p^{a_i}$ zu finden. Indem wir den Dampf als ein ideales Gas betrachten, haben wir

$$H_i^{a_i} = H_i,$$

wenn

$$T_{\text{Dampf}} = T_{\text{Gas}}, \quad p^{a_i} = p_i.$$

Nach (7) ist

$$H_i^{a_i} = h_i + R_i T - R_i T \ln\left(\frac{R_i T}{p_i^{a_i}}\right),$$

woraus folgt:

$$\ln p^{a_i} = \frac{H_i^{a_i} - h_i}{R_i T} + \ln T + \ln R_i - 1. \tag{8}$$

Diese Formel ist der möglichst allgemeine Ausdruck für die Beziehung zwischen p^{a_i} und T.

Wir nehmen nun an, daß erstens in dem Ausdruck für $H_i^{a_i}$ das Glied $b_i^{a_i} T$, zweitens in dem Ausdruck für h_i das Glied $a_i T$ enthalten sei*.

Dann gibt es in $\frac{H_i^{a_i} - h_i}{R_i T}$ eine Konstante $\frac{b_i^{a_i} - a_i}{R_i}$, und deshalb ist die gesamte Konstante in dem Ausdruck für $\ln p^{a_i}$

$$J^{a_i} = \frac{b_i^{a_i}}{R_i} + \left(\ln R_i - \frac{a_i}{R_i}\right) - 1. \tag{9}$$

$H_i^{a_i}$ hängt von dem ganzen System α_i ab; dadurch wird die Annahme plausibel, daß der Koeffizient $b_i^{a_i}$ nicht durch den Stoff A_i der Dampfphase allein, sondern durch das ganze System α_i bestimmt wird.

$\left(\ln R_i - \frac{a_i}{R_i}\right)$ wird durch die Natur des Gases A_i völlig bestimmt.

5. Die Formel (7) erlaubt die Gleichgewichtskonstante K_p des Gemisches idealer Gase $A_1', A_2', \ldots, A_1'', A_2'', \ldots$ [Gleichung (1)] zu ermitteln.

Es sei p_i der Partialdruck des Gases A_i. Dann ist

$$K_p = \Pi p_i'^{n_i'} : \Pi p_i''^{n_i''} = p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \ldots : p_1''^{n_1''} \cdot p_2''^{n_2'} \ldots,$$
$$\ln K_p = \Sigma n_i \ln p_i = \Sigma n_i' \ln p_i' - \Sigma n_i'' \ln p_i''.$$

Hier wird ebenso wie im folgenden angenommen:

$$\Sigma = \Sigma' - \Sigma'' \quad [\text{z. B. } \Sigma n_i M_i H_i = \Sigma n_i' M_i' H_i' - \Sigma n_i'' M_i'' H_i''].$$

Nach (7') ist

$$\ln K_p = n \ln T + \Sigma n_i \ln R_i - n + \frac{\Sigma n_i M_i (H_i - h_i)}{RT}, \tag{10}$$

* Falls $H_i^{a_i}$ und h_i nicht solche Glieder enthalten, so ist $b_i^{a_i} = 0$, $a_i = 0$.

wobei $n = \Sigma n_i$, $R = R_i M_i$ die Molarkonstante ist, die von der Natur des Gases unabhängig ist.

Es seien $p = \Sigma p_i' + \Sigma p_i''$ der Gesamtdruck und H das thermodynamische Potential des ganzen Systems. Für eine isotherm-isobar verlaufende Reaktion ist bekanntlich die Gleichgewichtsbedingung

$$\delta H = 0 \quad [\text{wobei } \delta T = 0,\ \delta p = 0].$$

Daraus folgt*

$$\Sigma n_i M_i H_i = 0,$$

und (10) geht in

$$\ln K_p = n \ln T + \Sigma n_i \ln R_i - n - \frac{\Sigma n_i M_i h_i}{RT} \tag{10'}$$

über.

Wir wollen nun versuchen, die Konstante J im Ausdruck (2) für $\ln K_p$ zu bestimmen. Wir nahmen oben an, daß h_i das Glied $a_i T$ enthielte. Folglich ist in

$$\frac{\Sigma n_i M_i h_i}{RT}$$

die Konstante

$$\frac{\Sigma n_i a_i M_i}{R} = \Sigma \left(\frac{n_i a_i}{R_i}\right)$$

enthalten. Deshalb ist die gesamte Konstante im Ausdruck für $\ln K_p$

$$J = -\Sigma \left(\frac{n_i a_i}{R_i}\right) + \Sigma n_i \ln R_i - n. \tag{11}$$

Die Konstante J wird offensichtlich völlig bestimmt durch das Schema (1) der Reaktion, d. h. durch die an der Reaktion beteiligten Gase und die Zahlen n_i', n_i''.

Gewöhnlich gelangt man zum Ausdruck für $\ln K_p$ durch Integration folgender Beziehung**:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \gamma(T)$$

$\left[\gamma(T) = \dfrac{\text{Wärmetönung b. konst. Druck}}{RT^2}\right.$ ist eine Funktion der Temperatur$\left.\right]$.

In diesem Falle enthält $\ln K_p$ nur ein von der Temperatur unabhängiges Glied, die Integrationskonstante, die zugleich auch die Konstante J ist, über welche bei dieser Ableitung nichts auszusagen ist.

---

* Th. De Donder, Bull. Belg. 1922, S. 462, Formel (19).
** F. Pollitzer, l. c., S. 12, Formel (11a).

6. Durch Vergleich der Formeln (9) und (11) bekommt man unmittelbar

$$J = \Sigma n_i J^{\alpha_i} - \Sigma\left(\frac{n_i b_i^{\alpha_i}}{R_i}\right), \qquad (12)$$

$$\left[\Sigma\left(\frac{n_i b_i^{\alpha_i}}{R_i}\right) = \frac{\Sigma n_i M_i b_i^{\alpha_i}}{R}\right].$$

Es wird gewöhnlich behauptet, daß die klassische Thermodynamik außerstande sei, festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen J, n_i, J^{α_i} vorhanden wäre, geschweige denn diesen Zusammenhang zu präzisieren. Die Formel (12) zeigt, daß dem nicht so ist.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die experimentellen Daten (experimentelle Spannungskurve) bestenfalls die Bestimmung des Wertes der Gesamtkonstante J^{α_i} zulassen; deren Summanden lassen sich nicht experimentell ermitteln. Das ist der Grund, weshalb (12) keine praktische Bedeutung haben kann, solange wir keine Voraussetzungen über die Berechnung des Gliedes $\Sigma\left(\frac{n_i b_i^{\alpha_i}}{R_i}\right)$ einführen.

III.

7. Eine derartige Hypothese ist der Wärmesatz von Nernst, welcher in seiner ursprünglichen Formulierung lautet:

A. Bei $T = 0$ können die isothermen Prozesse die Entropie des kondensierten Systems chemisch reiner Körper nicht verändern.

Im speziellen gilt, wenn das System aus einem einzigen Stoffe besteht:

B. Bei $T = 0$ ist die spezifische Entropie des Stoffes in allen seinen kondensierten Zuständen (Aggregatzustände und allotrope Modifikationen) ein und dieselbe.

Die Sätze A. und B. erlauben:

1. den physikalischen Sinn des Koeffizienten $b_i^{\alpha_i}$ zu erläutern und damit die Frage zu beantworten, ob $b_i^{\alpha_i}$ von dem ganzen monovarianten System α_i abhängt oder nur von dem Stoffe A_i, der die Dampfphase des Systems α_i bildet, bestimmt wird.

2. $\Sigma\left(\frac{n_i b_i^{\alpha_i}}{R_i}\right) = \frac{\Sigma n_i M_i b_i^{\alpha_i}}{R}$ zu berechnen.

Um den physikalischen Sinn des Koeffizienten $b_i^{\alpha_i}$ ausfindig zu machen, wollen wir das monovariante System α_i betrachten, dessen Phasen chemisch reine Körper sind. Wir haben für jede Phase j*

$$dH_j^{\alpha_i} = v_j^{\alpha_i} dp^{\alpha_i} - S_j^{\alpha_i} dT,$$

* Zum Beispiel H. Bouasse, l. c., S. 144, § 107.

und da im monovarianten System α_i, p^{α_i}, $H_j^{\alpha_i}$ (und alle spezifischen Größen) Funktionen von T sind, so ist

$$\frac{dH_j^{\alpha_i}}{dT} = v_j^{\alpha_i}\frac{dp^{\alpha_i}}{dT} - S_j^{\alpha_i}$$

oder

$$S_j^{\alpha_i} = v_j^{\alpha_i}\frac{dp^{\alpha_i}}{dT} - \frac{dH_j^{\alpha_i}}{dT}. \tag{13}$$

Indem wir die Grenzen der verschiedenen Größen bei $T = 0$ mit dem Index (0) bezeichnen, bekommen wir

$$(S_j^{\alpha_i})_0 = (v_j^{\alpha_i})_0 \cdot \left(\frac{dp^{\alpha_i}}{dT}\right)_0 - \left(\frac{dH_j^{\alpha_i}}{dT}\right)_0. \tag{13'}$$

Um $(S_j^{\alpha_i})_0$ zu berechnen, wollen wir folgende wohl bekannte experimentelle Tatsache beachten: In allen nichtkondensierten monovarianten Systemen (Beispiele: 1. kondensierter Stoff + sein Dampf, 2. $CaCO_3 + CaO + CO_{2\,Gas}$) ist

$$\left.\begin{aligned} p_0 &= 0, \\ \left(\frac{dp}{dT}\right)_0 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Für jede kondensierte Phase ($j = k$) unseres nichtkondensierten monovarianten Systems α_i ist $(v_k^{\alpha_i})_0$ endlich, und darum folgt aus (13') und (14)

$$(S_k^{\alpha_i})_0 = -\left(\frac{dH_k^{\alpha_i}}{dT}\right)_0. \tag{15}$$

8. Wir wollen die Formel (15) auf diejenigen zweiphasigen monovarianten, nichtkondensierten Systeme $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ anwenden, welche von dem Stoffe A_i gebildet sind [Beispiel System α_i: die rhombische Modifikation des Schwefels + ihr Dampf, System β_i: die monoklinische Modifikation des Schwefels + ihr Dampf].

Für eines dieser Systeme, beispielsweise für α_i, ist

$$H_i^{\alpha_i} = H_k^{\alpha_i}, \qquad \frac{dH_i^{\alpha_i}}{dT} = \frac{dH_k^{\alpha_i}}{dT}, \tag{16}$$

$$(H_i^{\alpha_i})_0 = (H_k^{\alpha_i})_0, \qquad \left(\frac{dH_i^{\alpha_i}}{dT}\right)_0 = \left(\frac{dH_k^{\alpha_i}}{dT}\right)_0 \tag{16'}$$

und analog die Ausdrücke für die Systeme β_i, γ_i.

Da erstens $U_k^{\alpha_i}$, $p^{\alpha_i} v_k^{\alpha_i}$ und $T S_k^{\alpha_i}$ nicht unendlich werden können, zweitens $\frac{d S_k^{\alpha_i}}{d T} > 0$ im ganzen Bereich der Koexistenz des Kondensats mit dem Dampf, so haben wir

$H_k^{\alpha_i}$ beständig endlich,

$(S_k^{\alpha_i})_0$ auch endlich $\left[\text{und } \left(\frac{d H_k^{\alpha_i}}{d T}\right)_0 \text{ endlich, nach (15)}\right]$.

Diese beiden Bedingungen geben Anlaß zu der Vermutung, daß $H_k^{\alpha_i}$ in eine Reihe

$$H_k^{\alpha_i} = (H_k^{\alpha_i})_0 + b_k^{\alpha_i} T + c_k^{\alpha_i} T^2 \ldots \tag{17}$$

entwickelbar sei.

Nach (16) ist $H_k^{\alpha_i} = H_i^{\alpha_i}$ und darum

$$H_i^{\alpha_i} = (H_i^{\alpha_i})_0 + b_i^{\alpha_i} T + c_i^{\alpha_i} T^2 \ldots,$$

wobei

$$(H_k^{\alpha_i})_0 = (H_i^{\alpha_i})_0, \qquad b_k^{\alpha_i} = b_i^{\alpha_i} \quad \text{usw.} \tag{18}$$

Nach (15), (16′) und (18) wird

$$(S_k^{\alpha_i})_0 = - b_i^{\alpha_i}. \tag{19}$$

Nun wollen wir den Satz B. benutzen. Er ergibt

$$(S_k^{\alpha_i})_0 = (S_k^{\beta_i})_0 = (S_k^{\gamma_i})_0 \ldots$$

oder nach (19)

$$- b_i^{\alpha_i} = - b_i^{\beta_i} = - b_i^{\gamma_i} \equiv - b_i. \tag{20}$$

Also ist $- b_i^{\alpha_i} \equiv - b_i$ der Wert der spezifischen Entropie des Stoffes A_i, der sich in irgendeinem kondensierten Zustand bei $T = 0$ befindet.

Auf diese Weise haben wir auf Grund des Nernstschen Wärmesatzes gezeigt, daß $b_i^{\alpha_i} \equiv b_i$ und mithin

$$J^{\alpha_i} \equiv J_i = \frac{b_i}{R_i} + \ln R_i - \frac{a_i}{R_i} - 1 \tag{9′}$$

nur von der Natur des Stoffes A_i abhängen.

Auf ähnlichem, wenn auch komplizierterem Wege läßt sich die Gültigkeit des erhaltenen Resultats auch für einen allgemeineren Fall zeigen, nämlich, daß der Stoff A_i die Dampfphase eines monovarianten Systems bildet, die aus mehreren Komponenten besteht, und deren sämtliche Phasen chemisch rein sind.

Infolgedessen wird J_i chemische Konstante genannt.

Nun ist klar, daß

$$\Sigma \left(\frac{n_i b_i^{\alpha_i}}{R_i}\right) = \Sigma \left(\frac{n_i b_i}{R_i}\right) = \frac{\Sigma n_i b_i M_i}{R}$$

völlig von dem Schema der Reaktion (1) bestimmt wird.

9. Auf Grund von A. ist es leicht zu beweisen, daß

$$\Sigma\left(\frac{n_i b_i}{R_i}\right) = 0.$$

In der Tat ist die Reaktion (1) nicht nur im Gaszustand, sondern auch im kondensierten System bei $T = 0$ denkbar.

Die Entropie der $n_i M_i$ Gramm des Stoffes A_i im kondensierten Zustand bei $T = 0$ ist [nach (19) und (20)]

$$n_i M_i b_i.$$

$n_i M_i$ ist die Menge des in die Reaktion eintretenden Stoffes A_i und darum

$$\Sigma n_i M_i b_i = (\Delta S)_0,$$

wo durch $(\Delta S)_0$ die Veränderung der Entropie bezeichnet wird, die in dem kondensierten System infolge der Reaktion bei $T = 0$ stattfinden würde. Nach A. ist $(\Delta S)_0 = 0$, darum ist auch

$$\Sigma\left(\frac{n_i b_i}{R_i}\right) = \frac{\Sigma n_i M_i b_i}{R} = 0,$$

und (12) geht in

$$J = \Sigma n_i J_i$$

über. Diesen Zusammenhang hat zuerst Nernst gefunden.

Zusammenfassung.

1. Es ist ein allgemeiner Ausdruck (9), (9′) für die Konstante $J^{a_i} = J_i$ in der Formel für $\ln p^{a_i}$ gefunden worden.

2. Es ist ein allgemeiner Ausdruck (11) für die in der Formel für $\ln K_p$ enthaltene Konstante J gefunden worden.

3. Es ist der Zusammenhang (12) nach den Methoden der klassischen Thermodynamik zwischen J, n_i, J^{a_i} bestimmt worden.

4. Es ist das von Nernst festgestellte Theorem $J = \Sigma n_i J_i$ auf Grund des Nernstschen Wärmesatzes bewiesen worden.

Erivan, Universität, Oktober 1925.

Autorenregister.

Akopian, Alexander. Klassische Thermodynamik und chemische Konstante. S. 851.

Akulov, N. S. Zur Theorie der Magnetisierungskurve von Einkristallen. S. 794.

Anderson, Wilhelm. Die Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen nach der Ansicht von R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans und Kritik dieser Ansicht. S. 294.

Beck, Guido. Zur Theorie der Atomzertrümmerung. II. S. 227.

Bonhoeffer, K. F. s. Reichardt, H.

Brüche, E. und Littwin, W. Experimentelle Beiträge zur Radiometerfrage. (Ergänzung und Schluß.) S. 333.

— — Einige Beiträge zu Wärmeleitungsfragen. S. 362.

Bühl, A. und Rupp, E. Nachweis von Elektroneninterferenzen an organischen Flüssigkeiten, insbesondere an Ölen. S. 572.

Bünger, W. und Flechsig, W. Über die Abklingung eines KCl-Phosphors mit TlCl-Zusatz und ihre Temperaturabhängigkeit. S. 42.

Burgers, W. G. (mit Louwerse, P. C.). Über den Zusammenhang zwischen Deformationsvorgang und Rekristallisationstextur von Aluminium. (Rekristallisation bei Aluminiumeinkristallen III.) S. 605.

Busse, W. Erwiderung auf die Bemerkung von M. A. Bredig zu meiner Arbeit: „Ausdehnung und Intensität von Debye-Linien und -Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen". S. 296.

Deb, Suresh C. und Dutt, Arun K. Über die Spektra von doppelt ionisiertem Argon, Krypton und Xenon. S. 138.

Demberg, Walter s. Siemens, Georg.

Dutt, Arun K. s. Deb, Suresh C.

Ehrenhaft, F., Reiss, M. u. Wasser, E. Zur Deutung der Elektrophotophorese und Magnetophotophorese. S. 519.

Elliott, A. Bestimmung des Isotopenverhältnisses durch Intensitätsmessungen im Bormonoxyd-Spektrum. S. 75.

Ende, Werner. Berichtigung zu meiner Arbeit: Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß. S. 292.

Fesefeldt, Hans. Zum Einfluß des Kristallgitters auf das Absorptionsspektrum einer Verbindung. S. 37.

Flechsig, W. s. Bünger, W.

Fleischer, R. und Teichmann, H. Über den Zusammenhang zwischen dem Einfluß von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und dem ihrer Komponenten auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums. S. 184.

Freudenberg, Kurt. Über Photoionisation des Cäsiumdampfes durch Absorption von Linien der Hauptserie. S. 417.

Frisch, R. und Pringsheim, Peter. Über die Intensitätsverteilung im Hg-Triplett $2\,^3S_1 - 2\,^3P_{0,1,2}$ und die mittlere Leuchtdauer der Triplettkomponenten. S. 169.

Ghosh, M. s. Kar, K. C.

Graf, L. Beiträge zur Kenntnis der Metalleinkristall-Herstellung. S. 388.

Güttinger, P. und Pauli, W. Zur Hyperfeinstruktur von Li^+. Teil II. S. 743.

Gyulai, Z. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Bleichlorids mit KCl-Zusatz. S. 812.
Halpern, Otto. Zur Reflexionspolarisation der Elektronenwellen. S. 320.
— Über einen klassischen Effekt bei der Streuung von Strahlung. S. 523.
Hildebrand, J. H. Gitterenergien vom thermodynamischen Standpunkt aus. S. 127.
Hippel, A. v. Der Mechanismus des „elektrischen" Durchschlages in festen Isolatoren. I. S. 707.
Honda, Kotarô. Über die Ursache der hohen Permeabilität von luftgekühltem Permalloy. S. 808.
Hupfeld, H. H. s. Meitner, Lise.
Issendorff, J. v. Über den „negativen" Anodenfall. (Bemerkung zu I. Langmuirs Veröffentlichungen.) S. 556.
Jazyna (Jacyno), Witold. Diffusion als Pulsationsprozeß. S. 278.
Kaczyńska, Marja. Über die selektive Anregung der OH-Bande bei Luftnachleuchten. S. 601.
Kar, K. C. und Ghosh, M. Über eine Erweiterung der Wellenstatistik. S. 699.
Katalinić, Marin. Zur Frage der durch Wechselspannung erzeugten Kapillarwellen an dielektrischen Flüssigkeiten und ihrer Anwendbarkeit zur Frequenzmessung. S. 533.
Keyston, J. E. s. Schüler, H.
Klaphecke, J. Über das photoelektrische Verhalten von Salzen, insbesondere über die Wirkung des langwelligen Lichtes auf mit kurzwelligem Licht bestrahlte Salze. S. 478.
Kluge, Werner. Über die photoelektrische Sensibilisierung von Kalium mittels Schwefel, Selen und Tellur. S. 497.
Krämer, G. s. Sauerwald, F.
Kulp, M. Analyse und Deutung der ultravioletten Salzsäurebanden. S. 7.
Larché, Kurt. Die Leuchtausbeute in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen und die relativen Intensitäten von Cadmium- und Zinklinien bei Anregung durch Elektronenstoß. S. 440.
Lindemann, H. s. Ornstein, L. S.
Lindh, Axel E. Untersuchungen über die negative Stickstoffbande 3914 Å mit Elektronenstoß. S. 67.
Littwin, W. s. Brüche, E.
Lochte-Holtgreven, W. Rotationstemperaturen von Bandenspektren in Entladungsrohren. II. S. 590.
Louwerse, P. C. s. Burgers, W. G.
Madelung, E. Über eine Methode zur schnellen numerischen Lösung von Differentialgleichungen zweiter Ordnung. S. 516.
Mathisson, Myron. Die Beharrungsgesetze in der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 270.
— Die Mechanik des Materieteilchens in der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 826.
Mayer, Herbert. Über eine neue Methode zur Messung kleinster Dampfdrucke. Die Dampfdrucke von Quecksilber und Kalium. III. Mitteilung. S. 240.
— Die Dampfdrucke des Ramsayfettes. S. 264.
Meitner, Lise und Hupfeld, H. H. Über das Absorptionsgesetz für kurzwellige γ-Strahlung. S. 147.
Mischke, Walter. Die ultraroten Spektren von H_2O, H_2S, H_2Se. S. 106.
Mukherjee, H. und Mukherjee, S. S. Eine neue Form eines Wechselstromgalvanometers. S. 702.
—, S. S. s. Mukherjee, H.
Neuburger, M. C. Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Cuprooxyd Cu_2O. S. 845.
Ornstein, L. S. und Lindemann, H. Die Intensitäten der Balmerlinien. II. S. 1.
Pauli, W. s. Güttinger, P.
Placzek, G. und Wijk, W. R. van. Polarisationsmessungen am Ramaneffekt von Flüssigkeiten. S. 582.
Pose, H. Über die diskreten Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium. II. Abhängigkeit von Ausbeute und Energie der H-Teilchen vom Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl. S. 194.
Pringsheim, Peter s. Frisch, R.
Przibram, Karl. Über die Rekristallisation des Steinsalzes. S. 89.

Pupp, W. Temperatur und Wärmeerzeugung in der positiven Säule der elektrischen Entladung im Argon. S. 297.
Raschevsky, N. v. Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von H. Schmolke. S. 531.
Reichardt, H. und Bonhoeffer, K. F. Über des Absorptionsspektrum von gelöstem Quecksilber. S. 780.
Reiss, M. s. Ehrenhaft, F.
Rupp, E. s. Bühl, A.
Sachs, G. und Weerts, J. Atomordnung und Eigenschaften. (Untersuchungen an der Legierung $AuCu_3$.) S. 507.
Sauerwald, F., Schmidt, B. und Krämer, G. Über den Sprödigkeitsbereich von Eisen bei tiefen Temperaturen. S. 179.
Schmidt, B. s. Sauerwald, F.
Schröter, H. Über die Brechungsindizes einiger Schwermetallhalogenide im Sichtbaren und die Berechnung von Interpolationsformeln für den Dispersionsverlauf. S. 24.
Schüler, H. und Keyston, J. E. Über Intensitätsmessungen in einigen Cd I-Hyperfeinstrukturen im Hinblick auf Kernmoment und Isotopenverhältnis. S. 433.
Sexl, Theodor. Bemerkungen zur Theorie der anomalen Streuung von α-Teilchen durch leichte Kerne. S. 766.
Siegbahn, Manne. Auswahlregeln in den Absorptionsspektren der Röntgenstrahlung. S. 567.
Siemens, Georg u. Demberg, Walter Über Detektoren. S. 375.
Skobelzyn, D. Berichtigung. S. 146.
Söderman, Martin. Über die Empfindlichkeit photographischer Platten im Gebiete ultraweicher Röntgenstrahlen bis Ultraviolett. S. 790.
Stierstadt, O. Die elektrische Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in transversalen Magnetfeldern. S. 725.
Teichmann, Horst. Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts. S. 192.
— s. Fleischer, R.
Teller, E. Der Diamagnetismus von freien Elektronen. S. 311.
Tunazima, Nagatosi. Zum Ferromagnetismus. S. 817.
Vrkljan, V. S. Zur Theorie der gedämpften Schwingungen. S. 289.
Wasser, E. s. Ehrenhaft, F.
Weerts, J. s. Sachs, G.
Weingeroff, M. Bestimmung der natürlichen Breite der *D*-Linien von Natrium mittels einer Kompensationsmethode. S. 679.
Werner, Johannes. Beiträge zur Kenntnis der Photoelektrizität. S. 207.
Wessel, W. Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. S. 54.
Wijk, W. R. van s. Placzek, G.
Zaycoff, Raschco. Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus. S. 135.